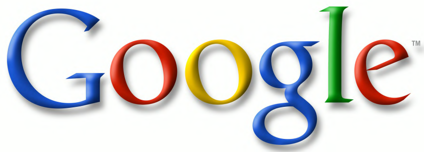
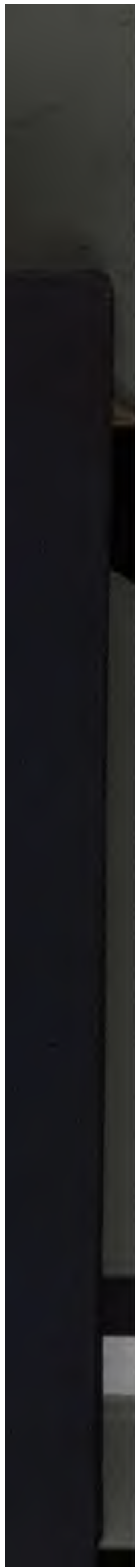

Google

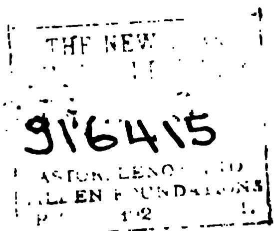


ANLEITUNG

ZUR

QUALITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.



VORWORT.

Herr Dr. Fresenius, welcher in dem hiesigen Universitäts-Laboratorium den Unterricht der Anfänger in der Mineral-Analyse leitet, hat in den beiden letzten Semestern die Methode befolgt, die in seiner „Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse" von ihm beschrieben worden ist. Dieser Weg hat sich meiner Erfahrung gemäss ebenso leicht fasslich als einfach und nützlich bewährt, so dass ich seine Methode Allen empfehlen kann, die sich in den Anfangsgründen der Mineral-Analyse unterrichten wollen. Ich betrachte das vorliegende Werk als eine sehr zweckmässige Vorschule für die Benutzung des trefflichen Handbuches vom Professor H. Rose und halte es für den Unterricht in Lehranstalten, und namentlich für Apotheker, besonders geeignet. Die in dem hiesigen Laboratorium gemachten mannigfaltigen neuen Erfahrungen haben Herrn Dr. Fresenius in den Stand gesetzt, sein Werk mit vielen neuen und vereinfachten Scheidungsmethoden auszustatten, so dass es auch Denen willkommen sein wird, welche die grösseren Werke über die Mineral-Analyse schon besitzen.

Giessen, den 6. August 1842.

Justus Liebig.

VORREDE ZUR NEUNTEN AUFLAGE.

„Es ist ein ungemein wohlthuendes Gefühl, wenn eine Arbeit, welche man mit Lust und Liebe begonnen und mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit ausgeführt hat, gute Aufnahme und eine gewisse Anerkennung findet.“ Mit diesen Worten begann ich die Vorrede zur siebenten Auflage. Dasselbe Gefühl empfinde ich in erhöhtem Grade, indem ich meine Anleitung zur qualitativen Analyse zum neunten Male herausgebe.

Wie aus den Vorreden zu den früheren Auflagen hervorgeht, hat mich das kleine Werk auf meiner ganzen chemischen Laufbahn begleitet. Da ich die Vorreden nicht nochmals abdrucken lassen will, so gebe ich im Folgenden eine kurze Geschichte des Buches. Ich schrieb den jetzt die zweite Abtheilung bildenden systematischen Gang der qualitativen chemischen Analyse als Student in Bonn im Winter 1840 bis 1841 lediglich zu eigener Uebung, und liess denselben erst dann drucken und als erste Auflage erscheinen, als ich von einem sachkundigen und bewährten Manne, dem ich ihn zur Beurtheilung vorlegte, dazu aufgefordert wurde.

Im Frühjahr 1841 ging ich von Bonn nach Giessen. Dort, als Assistent am Liebig'schen Laboratorium und später als Privatdocent, gab ich das Buch 1842 zum zweiten und 1844 zum dritten Male heraus; dem systematischen Gange der Analyse schickte ich in der zweiten Auflage den propädeutischen Theil voraus, um das Buch zu einem selbstständigen Ganzen zu machen. Schon diese zweite Auflage wurde ins Holländische, Englische, Französische und Italienische übersetzt, sie wurde eingeführt als Leitfaden in vielen der bedeutendsten Laboratorien.

Im Herbst 1845 ging ich nach Wiesbaden. In der Stellung, welche ich anfangs daselbst einnahm, als Professor der Chemie etc. am landwirthschaftlichen Institute, war ich nicht in der Lage, junge Männer in die praktische Chemie einführen zu können. In dieser Periode erschienen die vierte und fünfte Auflage, welche sich nur durch einzelne Umarbeitungen und Verbesserungen, sowie durch Hinzufügung eines die Reactionen und die systematische Ausmittelung der wichtigsten Alkaloide umfassenden Abschnittes, von den vorhergehenden unterschieden.

Im Winter 1847 bis 1848 fasste ich den Plan zur Gründung eines selbstständigen chemischen Laboratoriums am hiesigen Orte und schon im Frühjahre 1848 eröffnete ich es. Die anfangs kleine Anstalt wuchs bald, die Räume erweiterten sich, und jetzt habe ich die Freude, unterstützt von tüchtigen Assistenten, alljährlich eine erhebliche Anzahl strebsamer Schüler in die mir so liebe Wissenschaft einführen zu können.

Dass dies nicht ohne mächtigen Einfluss auf das vorliegende Buch blieb, liegt nahe; die stete Beobachtung der Schüler, welche es unter meinen Augen benutzten, machte es mir möglich, Undeutlichkeiten und Fehler leichter zu erkennen, sie lehrte mich genau, in welcher Richtung ich das Buch umändern, verbessern und ergänzen musste.

Unter diesem wohlthätigen Einflusse erschienen die sechste, siebente und achte Auflage, und auch die neunte, denk' ich, soll ihn nicht verleugnen.

Der siebenten Auflage fügte ich zuerst einen neuen grösseren Abschnitt bei, in welchem das Verfahren bei solchen Analysen auf's Genaueste besprochen ist, die im praktischen Leben besonders häufig vorkommen und ihrer Art nach die Aufstellung eines specielleren Ganges möglich machen. — Dass ich hierdurch meinen Zweck, die praktische Brauchbarkeit des Buches zu erhöhen, in der That erreicht habe, glaube ich getrost aussprechen zu können. Wer nach den angeführten Methoden gearbeitet hat, der wird sich von der Wahrheit meiner in der damaligen Vorrede gegebenen Versicherung überzeugt haben, dass die Methoden nicht am Schreibtische gemacht, sondern im Laboratorium ausgebildet und praktisch bewährt sind.

Auch bei der neunten Auflage habe ich nie ausser Acht gelassen, dass das Buch für Chemiker von Fach nur Vorschule sein soll, während es für die Mehrzahl der Pharmaceuten und Gewerbtreibenden, für Mediciner, für Landwirthe, Kaufleute etc., kurz für alle Diejenigen, welche bei analytischen Uebungen oder Arbeiten nur auf die in der Natur, in Pharmacie, Künsten und Gewerben häufiger vorkommenden Körper hingewiesen sind, als ausreichender Leitfaden beim Studium und als treuer Führer bei praktischen Arbeiten zu dienen bestimmt ist.

Das Buch ist in allen seinen Theilen mit Sorgfalt und Gewissenhaftigkeit neu durchgesehen, mit Benutzung zahlreicher eigener Erfahrungen und aller literarischen Hülfsmittel verbessert und zum Theil ganz neu bearbeitet. Meinem stets festgehaltenen Grundsatze, nur durch eigene Prüfung Bewährtes aufzunehmen, bin ich durchgängig treu geblieben.

Möge sich das Buch auch in seiner neuen Auflage die alten Freunde erhalten, auch wohl noch neue erwerben.

Wiesbaden, den 29. Juli 1856.

VORREDE ZUR ELFTEN AUFLAGE.

In den Zeitraum, welcher zwischen der Herausgabe der zehnten und elften Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse liegt, fällt eine der schönsten und wichtigsten Bereicherungen, welche der chemischen Analyse seit Decennien zu Theil geworden, die Spectralanalyse. Ich habe in der neuen Auflage diesen Gegenstand in einer, wie ich glaube, seiner Bedeutung entsprechenden und dem Leserkreise des Buches angemessenen Weise behandelt.

Ausser dem darauf Bezüglichen und damit im Zusammenhange Stehenden sind eine Reihe weiterer Abschnitte neu aufgenommen worden, indem ich in der elften Auflage zum ersten Male alle Elemente in den Kreis der Beobachtung gezogen habe. — Bei dem Umstande, dass eine immer grössere Zahl von Verbindungen seltener Elemente theils als Reagentien in Gebrauch gekommen ist, theils anderweitig Verwendung in der Chemie und Industrie gefunden hat und findet, erschien diese Erweiterung nothwendig.

Um aber dem Buche seine Brauchbarkeit für Anfänger in keiner Weise zu benehmen, habe ich die Elemente und Verbindungen, welchen man bei Untersuchung von Mineralien, von Gewässern, Industrieproducten, Arzneimitteln, Pflanzenaschen etc. häufiger begegnet, und auf deren Studium der Anfänger zunächst angewiesen ist, in gewöhnlicher, die seltener vorkommenden aber in kleinerer Schrift behandelt. Diese Einrichtung belässt somit im grösser Gedruckten das Buch in seiner bisherigen Einrichtung und bietet zugleich für Geübtere in Betreff der selteneren Elemente und Verbindungen die erforderliche Belehrung.

Das Buch ist im Uebrigen in allen Theilen auf's Sorgfältigste neu durchgesehen und mit allen werthvollen Errungenschaften der letzten Jahre bereichert.

Wiesbaden, im April 1862.

VORREDE ZUR FÜNFZEHNTEN AUFLAGE.

Während die zwölfte, dreizehnte und vierzehnte Auflage meiner Anleitung zur qualitativen Analyse nur Verbesserungen und Ergänzungen im Einzelnen aufzuweisen hatten, ist die fünfzehnte Auflage eine ganz neu bearbeitete. Diese Umarbeitung, welche in Folge der grossen Fortschritte auf dem Gebiete der analytischen Chemie nothwendig erschien und unter Benutzung vielfacher eigener Erfahrungen und aller literarischen Hülfsmittel durchgeführt wurde, hat an dem Grundplan des Buches, welcher sich seit mehr als 40 Jahren bewährt hat, nichts geändert; bei der Beschreibung der Reactionen aber, bei der Besprechung, wie Basen und Säuren einer und derselben Gruppe zu trennen sind, bei Darlegung des allgemeinen Ganges der Analyse wie der in besonderen Fällen zu befolgenden Methoden mussten viele Capitel, um sie dem heutigen Stande der Wissenschaft und meiner eigenen langjährigen Erfahrung anzupassen, ganz neu bearbeitet werden.

Ein gut geleitetes Studium der qualitativen Analyse gewährt nach allgemeiner Erfahrung die beste Einführung in die praktische Chemie, weil es zu scharfer Beobachtung nöthigt, zu richtigen Schlussfolgerungen aus den beobachteten Erscheinungen anleitet, systematisches Arbeiten lehrt und verhältnissmässig rasch zur Bekanntschaft mit einer grossen Menge der wichtigsten chemischen Verbindungen und Processe führt. Diesem didaktischen Zwecke habe ich meine Anleitung zur qualitativen Analyse von jeher anzupassen gesucht. Während nun in den früheren Auflagen dieses Bestreben fast ausschliesslich hervortrat, suchte ich in den späteren das Buch auch so zu gestalten, dass es ein zuverlässiger Führer bei praktischen Arbeiten der verschiedensten Art wurde.

Die neue Auflage wird davon Zeugniss ablegen, dass ich bemüht gewesen bin, das Buch in beiden Beziehungen nach Möglichkeit zu vervollkommnen. Es ist dabei um einige Bogen stärker geworden, ein Umstand, der sich bei dem stets wachsenden Stoffe nicht vermeiden liess.

Da die Anleitung in fast alle Cultursprachen übersetzt worden ist, musste ich bestrebt sein, die neue Auflage den verschiedensten Kreisen zugänglich zu machen. Ich habe deshalb in derselben den Aequivalentformeln die Molecularformeln zugefügt, da die letzteren den meisten jüngeren Chemikern geläufiger sind als jene. Die in den früheren Auflagen gebrauchte Nomenclatur habe ich beibehalten, weil sich in Betreff einer besseren allgemein angenommene Normen noch nicht gebildet haben und ich wohl annehmen darf, dass die ältere Nomenclatur noch von allen Chemikern verstanden wird.

Wiesbaden, im April 1885.

Der Verfasser.

INHALT.

Erste Abtheilung.

Propädeutik der qualitativen chemischen Analys .

Erster Abschnitt.

Zweiter Abschnitt.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

II. Säuren und Halogene. §. 23.

a. Sauerstoffsäuren.

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

c. Sulfosäuren.

III. Basen und Metalle. §. 33.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

β. Alkalische Erden.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

b. Sulfobasen.

IV. Salze.

a. Salze der Alkalien.

Dritter Abschnitt.

I. Anorganische Säuren.

II. Organische Säuren.

Zweite Abtheilung.

Systematischer Gang der qualitativen chemischen Analyse.

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren, allgemeiner Gang.

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren in besonderen Fällen.

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

Anhang.

ERSTE ABTHEILUNG.

PROPÄDEUTIK

DER

QUALITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE.

Ueber

Begriff, Aufgabe, Zweck, Nutzen und Gegenstand

der

qualitativen chemischen Analyse

und

über die Bedingungen, worauf ein erfolgreiches Studium derselben beruht.

Die Chemie ist, wie bekannt, die Wissenschaft, welche uns die Stoffe, aus denen unsere Erde besteht, ihre Zusammensetzung und Zersetzung, überhaupt ihr Verhalten zu einander kennen lehrt. Eine besondere Abtheilung derselben wird mit dem Namen analytische Chemie bezeichnet, insofern sie einen bestimmten Zweck, nämlich die Zerlegung (die Analyse) zusammengesetzter Körper und die Ausmittelung ihrer Bestandtheile verfolgt. Wird bei dieser Ausmittelung der Bestandtheile nur auf die Art derselben Rücksicht genommen, so ist die Analyse eine qualitative, soll aber die Menge jedes einzelnen Stoffes erforscht werden, so ist sie eine quantitative. Die erstgenannte hat daher zur Aufgabe, die Bestandtheile einer unbekannten Substanz in schon bekannten Formen darzustellen, so dass diese neuen Formen sichere Schlüsse auf die Anwesenheit der einzelnen Stoffe gestatten. Der Werth ihrer Methode hängt von zwei Umständen ab, sie muss nämlich erstens unfehlbar und zweitens möglichst schnell zum Ziele führen. — Die Aufgabe der quantitativen Analyse hingegen ist, die durch die qualitative Untersuchung bekannt gewordenen Stoffe in Formen darzustellen, welche eine möglichst scharfe Gewichtsbestimmung zulassen, oder auf andere Art die Ermittelung ihrer Quantität herbeizuführen.

Die Wege, auf welchen diese verschiedenen Zwecke erreicht werden, weichen, wie natürlich, sehr von einander ab. Es muss daher das Studium

der qualitativen und quantitativen Analyse getrennt, und der Natur der Sache nach mit der Erlernung der ersteren der Anfang gemacht werden.

Nachdem so der Begriff und die Aufgabe der qualitativen Analyse im Allgemeinen festgestellt ist, müssen zuerst die Vorkenntnisse, welche zur Beschäftigung damit berechtigen, der Rang, welchen sie überhaupt im Gebiete der Chemie einnimmt, die Gegenstände, auf die sie sich erstreckt und ihr Nutzen erwogen, sodann aber die Hauptpunkte, auf welche ihr Studium sich stützt, die Hauptabtheilungen, in welche es zerfällt, in Betrachtung gezogen werden.

Eine Beschäftigung mit qualitativen Untersuchungen setzt vor Allem eine Bekanntschaft mit den chemischen Elementen und ihren wichtigsten Verbindungen, wie auch mit den Grundsätzen der Chemie voraus, und erfordert Uebung in der Erklärung chemischer Processe. Sie verlangt ferner strenge Ordnung, grösste Reinlichkeit und ein gewisses Geschick beim Arbeiten. Kommt hierzu noch die Gewöhnung, in allen Fällen, in welchen der Erfahrung widersprechende Erscheinungen eintreten, den Fehler stets zuerst an sich, oder vielmehr an dem Mangel einer zum Eintreten der Erscheinung nothwendigen Bedingung zu suchen, wie diese Gewöhnung ja aus dem festen Vertrauen auf die Unveränderlichkeit der Naturgesetze hervorgehen muss, so ist Alles gegeben, das Studium der analytischen Chemie zu einem erfolgreichen zu machen.

Obgleich sich nun die chemische Analyse auf die allgemeine Chemie stützt und ohne Kenntnisse in derselben nicht ausgeübt werden kann, so muss sie andererseits auch als ein Hauptpfeiler betrachtet werden, auf dem das ganze Wissenschaftsgebäude ruht; denn sie ist für alle Theile der Chemie, der theoretischen sowohl als der angewandten, fast von gleicher Wichtigkeit, und der Nutzen, den dieselbe dem praktischen Chemiker, dem Mineralogen und Hüttenmann, dem Pharmaceuten, dem Arzte, dem rationellen Landwirthe und Anderen gewährt, bedarf keiner Auseinandersetzung.

Es wäre dies gewiss Ursache genug, die Sache mit möglichster Gründlichkeit, mit ernstem Eifer zu betreiben, brächte die Beschäftigung damit auch eben keine Annehmlichkeit mit sich, wie sie dies doch Jedem, der sich ihr mit Lust und Liebe hingibt, unzweifelhaft thun muss. Denn der menschliche Geist hat ein Streben nach Wahrheit, er gefällt sich im Lösen von Räthseln, und wo böten sich ihm mehr, bald leichter, bald schwerer zu lösende, als eben hier. Wie aber ein Räthsel, eine Aufgabe, deren Lösung wir nach längerem Sinnen nicht finden können, den Geist unlustig macht und entmuthigt, so ist dies auch bei jeder chemischen Untersuchung der Fall, wenn man dabei seinen Zweck nicht erreicht hat, wenn die Resultate nicht den Stempel der Wahrheit, der unumstösslichen Gewissheit tragen. Es muss daher ein Halbwissen, wie überall, so ganz besonders hier, für schlimmer als ein Nichtwissen erachtet und vor *oberflächlicher* Beschäftigung mit der chemischen Analyse ganz vorzüglich gewarnt werden.

Eine qualitative Untersuchung kann man in zweifacher Absicht anstellen, entweder nämlich zum Beweise, dass irgend ein bestimmter Körper in einer Substanz vorhanden oder nicht vorhanden sei, z. B. Kalk in Brunnenwasser; oder zweitens zur Nachweisung aller Bestandtheile einer chemischen Verbindung oder eines Gemenges. — Gegenstand einer chemischen Analyse aber kann, wie natürlich, jeder Körper sein.

Da aber nicht alle Elemente für die praktische Chemie von gleicher Wichtigkeit sind, indem nur eine gewisse Anzahl derselben in der Natur verbreiteter vorkommt und bei der Fabrikation chemischer Producte, in der Metallurgie, der Pharmacie, dem Handel, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft Bedeutung hat, während die anderen fast nur Bestandtheile selten vorkommender Mineralien sind, so werden in dem vorliegenden Werke, um Anfängern das Studium und praktischen Chemikern die Arbeit zu erleichtern, nur jene Elemente sammt ihren wichtigeren Verbindungen ausführlich, diese dagegen kürzer und in einer Weise behandelt, dass man das Studium derselben von dem jener ohne Schwierigkeit trennen kann.

Das Studium der qualitativen Analyse beruht nun hauptsächlich auf vier Punkten, nämlich erstens auf der Bekanntschaft mit den Operationen, zweitens auf dem Kennen der Reagentien und ihrer Anwendung, drittens auf der Kenntniss des Verhaltens der Körper zu den Reagentien, und viertens auf dem Verstehen des bei jeder Untersuchung einzuschlagenden systematischen Ganges.

Da sich hieraus ergibt, dass die chemische Analyse nicht nur ein Wissen, sondern auch ein Können erfordert, so liegt der Schluss nahe, dass weder eine bloss geistige Beschäftigung damit, noch ein rein empirisches Betreiben derselben zum Ziele führen kann, und dass dahin nur die vereinten Wege der Theorie und der Praxis gelangen lassen.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die Verrichtungen, wodurch man chemische Processe herbeiführt und die dadurch gewonnenen Substanzen isolirt, werden mit dem Namen „chemische Operationen“ bezeichnet. Diese Verrichtungen sind in der synthetischen wie in der analytischen Chemie die nämlichen; sie erleiden nur, in Folge des abweichenden Zweckes und der geringen Quantitäten, mit denen man bei Analysen zu thun hat, gewisse Modificationen.

Die hauptsächlichsten bei qualitativen Untersuchungen in Anwendung kommenden Operationen sind folgende.

§. 2.

1. Die Auflösung.

Nimmt man das Wort Auflösung in seiner allgemeinsten Bedeutung, so versteht man darunter die Vereinigung irgend eines Körpers mit einer Flüssigkeit zu einem homogenen Liquidum. Ist dieser Körper gasförmig, so wird die Auflösung *Absorption*, ist er flüssig, öfters *Mischung* genannt, ist er aber fest, so hat man eine Auflösung im engeren oder im gewöhnlichen Sinne.

Eine Auflösung wird um so mehr erleichtert, je feiner zertheilt der aufzulösende Körper ist. Die Flüssigkeit, wodurch die Lösung bewirkt wird, heisst das *Auflösungsmittel*. Geht dieses mit dem gelösten Körper eine chemische Verbindung ein, so ist die Auflösung eine *chemische*, geht es hingegen keine bestimmte Verbindung mit demselben ein, so hat man eine *einfache* Lösung. In einer solchen ist der gelöste Körper unverbunden, mit allen seinen ursprünglichen Eigenschaften, insofern dieselben nicht von seiner Form abhängig sind, enthalten; er scheidet sich unverändert ab, wenn das Lösungsmittel entfernt wird. Lässt man z. B. Kochsalz in Wasser zergehen, so hat man eine einfache Lösung. Der Geschmack derselben ist wie der des Salzes. Man erhält dieses in ursprünglicher Gestalt wieder, wenn man das Wasser verdunsten lässt. — Eine einfache Lösung heisst *gesättigt*, wenn das Lösungsmittel so viel von dem aufzulösenden Körper aufgenommen hat, als es vermag. Flüssigkeiten lösen aber im Durchschnitt um so grössere Mengen eines Körpers auf, je höher ihre Temperatur ist. Es kann sich also der Ausdruck — gesättigt — immer nur auf eine bestimmte Temperatur beziehen und es muss als Regel betrachtet werden, dass Erwärmung einfache Lösungen erleichtert und beschleunigt.

Eine *chemische* Lösung enthält den aufgelösten Körper nicht in dem Zustande und mit den Eigenschaften, die er zuvor besass; er ist nicht frei darin enthalten, sondern mit dem Lösungsmittel, welches seine Eigenschaften ebenfalls eingebüsst hat, zu einem neuen Körper innig verbunden, daher die Lösung jetzt die Eigenschaften dieses neu entstandenen Körpers zeigt. Eine chemische Lösung kann zwar durch Temperaturerhöhung ebenfalls beschleunigt werden, und sie wird es auch in der Regel, indem ja Erwärmung die Einwirkung der Körper auf einander überhaupt begünstigt; die Quantität des gelösten Körpers aber bleibt bei einer gegebenen Menge des Lösungsmittels auch bei verschiedenen Wärmegraden immer dieselbe, sie ist eine unabänderliche, eine von der Temperatur unabhängige.

Bei der chemischen Lösung nämlich haben das Lösungsmittel und der Körper, auf welchen es einwirkt, stets entgegengesetzte Eigenschaften; ihr Bestreben ist Ausgleichung dieses Gegensatzes. Ist dieses Be-

streben befriedigt, so fehlt der Grund zur weiteren Auflösung; es bleiben also weitere Quantitäten des festen Körpers unverändert. Die Lösung heisst alsdann ebenfalls gesättigt oder besser neutralisirt; der Punkt aber, welcher die beendigte Ausgleichung bezeichnet, heisst der Sättigungs- oder Neutralitätspunkt.

Die Stoffe, welche chemische Lösungen bewirken, sind in den meisten Fällen entweder Säuren oder Alkalien. Sie bedürfen mit wenigen Ausnahmen zuvor eines einfachen Lösungsmittels, um als Flüssigkeiten zu erscheinen. Hat sich der Gegensatz zwischen Säure und Base ausgeglichen, und ist die neue Verbindung entstanden, so erfolgt der wirkliche Uebergang in flüssige Form nur dann, wenn der neue Körper die Eigenschaft hat, von der vorhandenen Flüssigkeit zu einer einfachen Lösung aufgenommen zu werden. Bringt man z. B. eine Auflösung von Essigsäure in Wasser mit Bleioxyd zusammen, so erfolgt zuerst eine chemische Verbindung der Säure mit dem Oxyd, sodann eine einfache Lösung des entstandenen essigsauren Bleioxyds in dem vorhandenen Wasser.

Auflösungen werden in chemischen Laboratorien in der Regel in der Art bewirkt, dass man die Substanzen mit der Flüssigkeit in Bechergläsern, Kochflaschen, Proberöhren oder Schalen digerirt oder erhitzt. — Bei chemischen Lösungen ist es in der Regel am besten, den zu lösenden Körper zuerst mit Wasser (oder der überhaupt in Anwendung kommenden indifferenten Flüssigkeit) zusammenzubringen und dann allmählich die chemisch einwirkende Substanz zuzufügen. Man vermeidet so einen grossen Ueberschuss der letzteren, verhütet eine zu heftige Einwirkung und bewirkt, dass die Auflösung leicht und vollständig erfolgt. Nicht selten trifft es sich nämlich, dass das bei der chemischen Vereinigung entstehende Product sich nicht löst, wenn ein Ueberschuss des chemisch einwirkenden Lösungsmittels vorhanden ist. In dem Falle umhüllen die erst entstehenden, in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Theile des Salzes die noch ungelösten Partien und schwächen oder verhindern die weitere Einwirkung; so löst sich Witherit (kohlensaurer Baryt) leicht, wenn man ihn, gepulvert, mit Wasser übergiesst und allmählich Chlorwasserstoffsäure zufügt, schwer und unvollkommen dagegen, wenn man ihn in eine irgend concentrirte Lösung von Chlorwasserstoffsäure in Wasser einträgt; denn Chlorbaryum löst sich zwar leicht in Wasser, aber nicht in wässeriger Salzsäure.

Den Gegensatz zur Auflösung bilden die zwei folgenden Operationen, die Krystallisation und die Fällung (Präcipitation), in der Art, wie sie am häufigsten vorgenommen werden, indem sie in der Regel das Ueberführen eines flüssigen oder gelösten Körpers in feste

Form zum Zwecke haben. Da beide im Durchschnitt auf derselben Ursache, nämlich auf dem Mangel an Lösungsmitteln beruhen, so ist ihre scharfe Begrenzung unmöglich, sie gehen in vielen Fällen in einander über. Wir betrachten jedoch beide gesondert, da sie sich in ihren extremen Formen wesentlich unterscheiden, und da die speciellen Zwecke, welche wir durch dieselben zu erreichen suchen, meist sehr verschieden sind.

§. 3.

2. Die Krystallisation.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede Operation, jeden Vorgang, wodurch ein Körper in eine feste, mathematisch bestimmbare regelmässige Form übergeführt wird. Da jedoch solche Formen, welche wir Krystalle nennen, um so regelmässiger, also vollkommener, werden, je langsamer die Operation eingeleitet wird, so verbindet man mit Krystallisation stets den Nebenbegriff der langsamen Ausscheidung, des allmählichen Ueberganges in feste Form. Die Bildung der Krystalle hängt von der gesetzmässigen Anordnung der kleinsten Körpertheilchen ab; sie kann bloss stattfinden, wenn diesen freie Bewegung möglich ist, also in der Regel nur, wenn ein Körper aus flüssigem oder gasförmigem Zustande in den festen übergeht. Die Fälle, in denen ein blosses Glühen oder Erweichen eines starren Körpers schon hinreicht, dem Streben der kleinsten Körpertheilchen nach gesetzmässiger Anordnung (nach Krystallbildung) Folge zu geben, sind als Ausnahmen zu betrachten, z. B. das Trübwerden (die Krystallisation) des Gerstenzuckers, wenn er feucht wird.

Um eine Krystallisation einzuleiten, müssen in der Regel die Ursachen der flüssigen oder Gasform eines Körpers aufgehoben werden. Diese Ursachen sind entweder nur Wärme, z. B. bei geschmolzenen Metallen, oder nur Lösungsmittel, wie bei einer wässerigen Kochsalzsolution, oder beide vereinigt, wie bei einer heiss gesättigten Lösung des Salpeters in Wasser. Im ersten Falle erhält man also Krystalle durch Abkühlung, im zweiten durch Verdunstung und im dritten durch jedes der beiden Mittel. Der am häufigsten vorkommende Fall ist die Krystallisation durch Abkühlung heiss gesättigter Lösungen. — Flüssigkeiten, welche nach der Ausscheidung der Krystalle zurückbleiben, nennt man Mutterlaugen. — Starre Körper, welche weder Krystallform noch überhaupt krystallinisches Gefüge haben, heissen amorphe Körper.

Die Absicht bei der Krystallisation ist meistens entweder die Gewinnung des krystallisirten Körpers in fester Form, oder die Trennung, desselben von anderen neben ihm in derselben Flüssigkeit aufgelösten Substanzen. Häufig bietet auch die Krystallgestalt, das optische Verhalten der Krystalle und ihr Verhalten beim Stehen an der Luft, ihre

Unveränderlichkeit, Verwitterbarkeit oder Zerfliesslichkeit, ein treffliches Mittel zur Unterscheidung von im Uebrigen ähnlichen Körpern, z. B. des schwefelsauren Natrons von schwefelsaurem Kali. — Krystallisationen nimmt man in der Regel in Schalen oder — bei ganz kleinen Mengen — in Uhrgläsern vor.

Wünscht man aus kleinen Flüssigkeitsmengen gut ausgebildete Krystalle, so lässt man jene an der Luft, besser noch unter einer Glasglocke, unter der sich auch ein offenes, halb mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Gefäss befindet, verdunsten. — Zur genaueren Beobachtung sehr kleiner Krystalle bedient man sich der Lupe oder des Mikroskops.

§. 4.

3. Die Fällung oder Präcipitation.

Sie unterscheidet sich von der Krystallisation dadurch, dass bei einer Fällung der Uebergang des gelösten Körpers in feste Form nicht wie bei jener allmählich, sondern plötzlich, oder wenigstens mehr oder minder rasch erfolgt, gleichgültig ob der sich abscheidende Körper krystallinisch oder amorph ist, ob er in der Flüssigkeit untersinkt, schwebt oder aufsteigt. Eine Fällung wird entweder veranlasst durch die Veränderung des Lösungsmittels, — so scheidet sich Gyps aus seiner Auflösung in Wasser augenblicklich ab, wenn man dieses durch Zusatz von Alkohol in verdünnten Weingeist verwandelt; — oder sie ist Folge der Ausscheidung eines in der vorhandenen Flüssigkeit unlöslichen Körpers in Folge einfacher oder doppelter Affinitätsäusserung, — so wird metallisches Kupfer gefällt, wenn man die Lösung des Chlorkupfers mit Zink in Berührung bringt, so entsteht eine Fällung von oxalsaurem Kalk, wenn man einer Lösung von essigsaurem Kalk Oxalsäure zusetzt, — von chromsaurem Bleioxyd, wenn gelöstes chromsaures Kali mit gelöstem salpetersaurem Bleioxyd vermischt wird. Bei solchen Zersetzungen durch einfache oder doppelte Affinität bleibt meistens einer der abgeschiedenen oder entstehenden Körper aufgelöst, wie in den angeführten Beispielen das Chlorzink, die Essigsäure und das salpetersaure Kali. Es können jedoch auch Fälle eintreten, in welchen die neu gebildeten Körper sämmtlich gefällt werden und in der Flüssigkeit Nichts gelöst bleibt, z. B. beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia mit Barytwasser, oder beim Fällen einer Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Chlorbaryum.

Der Zweck einer Fällung ist entweder, wie bei der Krystallisation, Gewinnung einer Substanz in fester Form, oder Trennung eines Körpers von anderen in derselben Lösung enthaltenen Stoffen. In der qualitativen Analyse dient diese Operation auch besonders häufig zur Erkennung von Körpern an der Farbe, überhaupt den Eigenschaften und dem Verhalten derselben, wenn sie isolirt oder in einer Verbindung nieder-

geschlagen werden. — Der feste Körper, welcher sich bei einer Fällung abscheidet, heisst Niederschlag oder Präcipitat, die Substanz, welche die Abscheidung unmittelbar veranlasst, das Fällungsmittel. Die Niederschläge werden je nach ihrer Beschaffenheit zu näherer Bezeichnung verschieden benannt; so unterscheidet man krystallinische, pulverige, flockige, käsige, gelatinöse Niederschläge u. s. w. — Niederschläge, welche dem unbewaffneten Auge nur pulverig erscheinen, geben sich — unter dem Mikroskope betrachtet — nicht selten als aus lauter kleinen, oft sehr regelmässigen Kryställchen bestehend zu erkennen, und häufig lassen sich auf diese Weise scheinbar gleich aussehende Niederschläge leicht und sicher unterscheiden. — Sind Niederschläge so fein zertheilt und so gering, dass ihre Theilchen nicht deutlich unterschieden werden können, und die Flüssigkeiten, in welchen sie suspendirt sind, nur unklar erscheinen, so bedient man sich der Ausdrücke Trübung, getrübt. — Die Abscheidung flockiger Niederschläge wird in der Regel durch starkes Schütteln, die Ausscheidung krystallinischer durch Umrühren und Reiben der von der Flüssigkeit benetzten Gefässwände mit einem Glasstabe, die Abscheidung der meisten Niederschläge endlich durch Erwärmen begünstigt. Je nach Umständen nimmt man daher Fällungen bald in Proberöhrchen, bald in Kolben, bald in Bechergläsern oder Schalen vor.

Zur mechanischen Trennung einer Flüssigkeit von einem darin suspendirten Körper wendet man bei der Analyse je nach den Umständen zwei verschiedene Operationen an, die Filtration und die Decantation.

§. 5.

4. Die Filtration.

Man erreicht durch diese Operation den eben angeführten Zweck, indem man die Flüssigkeit, welche von den darin befindlichen festen Körpertheilchen getrennt werden soll, sammt diesen auf einen Seihapparat giesst, und zwar in der Regel auf ein in einen Trichter zweckmässig gelegtes ungeleimtes Papier (Filter), da ein solches die Flüssigkeit leicht durchsickern lässt, die festen Theilchen aber vollständig zurückhält. Man wendet glatte und faltige Filter an, erstere, wenn der abzufiltrirende feste Körper benutzt werden soll, letztere — welche ein rascheres Filtriren gestatten — wenn es nur darauf ankommt, die durchlaufende Flüssigkeit (das Filtrat) klar zu erhalten. Die glatten Filter, welche so in den Trichter eingesetzt werden, dass sie überall fest anliegen, erhält man durch doppeltes Zusammenfalten eines kreisrunden Papiers, so dass die Falten rechte Winkel bilden. Die Anferti-

gung der faltigen Filter, welche in verschiedener Weise bewerkstelligt werden kann, lässt sich besser zeigen als beschreiben. Wenn der Inhalt des Filters ausgewaschen werden soll, dürfen die Filter nicht über den Rand des Trichters hervorragen. — In den meisten Fällen ist es vortheilhaft, das Filter vor dem Aufgiessen anzufeuchten, weil das Filtriren alsdann nicht nur schneller von Statten geht, sondern auch von dem abzufiltrirenden Körper weniger leicht etwas durch die Poren gerissen wird. Das Papier, welches man zum Filtriren wählt, muss möglichst frei sein von unorganischen Substanzen, namentlich solchen, welche von Säuren gelöst werden (Eisenoxyd, Kalk). Nur selten entsprechen die käuflichen Filtrirpapiere in dieser Beziehung strengeren Anforderungen, und für feine Analysen empfehle ich daher unbedingt ein Auswaschen des anzuwendenden Papiers mit Säure und Wasser. — Man bedient sich hierzu zweckmässig des in Fig. 1 dargestellten Apparates. *A* ist eine Flasche mit abgesprengtem Boden, bei *a* und *b* liegen Glasplatten, zwischen diesen die fertig geschnittenen und gefalteten Filter. In den Stopfen *c* ist eine kurze Glasröhre *d* eingepasst, und an diese der kleine Kautschukschlauch *e* befestigt, welchen man unten durch ein eingeschobenes Glasstäbchen oder einen Quetschhahn verschliesst. Die Flasche wird mit einer Mischung von 1 Theil Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 2 Theilen Wasser bis über *a* gefüllt und bleibt 4 bis 8 Stunden stehen, dann öffnet man den Verschluss an *e* und lässt die Säure vollständig abfliessen. Nach wiederhergestelltem Verschlusse füllt man die Flasche mit klarem Brunnen- oder Regenwasser, lässt eine Stunde stehen, dann abfliessen, und wiederholt dies Auswaschen mit Brunnen- oder Regenwasser, bis das zuletzt ablaufende nicht mehr stark sauer reagirt; von jetzt an setzt man das Auswaschen mit destillirtem Wasser fort, bis eine ablaufende Probe des Waschwassers mit einigen Tropfen einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt, sich nicht mehr trübt. Die so ausgewaschenen Filter werden schliesslich, auf Fliesspapierunterlage

Fig. 1.



und mit Fliesspapier bedeckt, auf einem Siebe im Trockenschranke getrocknet. — Handelt es sich nur um das Auswaschen weniger Filter, so legt man diese in einander gefaltet wie beim Filtriren in einen Trichter, beträpfelt sie mit mässig verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure und wäscht sie nach einiger Zeit mit Wasser, zuletzt mit destillirtem, vollständig aus. — Ausser von seiner Reinheit hängt die Güte des Filtrirpapiers davon ab, dass es Flüssigkeiten rasch durchlaufen lässt, darin suspendirte Niederschläge aber, und zwar auch die feinpulverigen (schwefelsauren Baryt, oxalsauren Kalk), vollständig zurückhält. Vermag man kein Papier zu erhalten, welches beiden Anforderungen genügt, so ist es zweckmässig, zwei Sorten vorräthig zu halten, ein dichteres zum Abscheiden sehr feiner Niederschläge und ein poröseres zum schnellen Abfiltriren gröberer Theilchen.

Fig. 2.



Die Trichter müssen von Glas sein (§. 18. 9.); sie werden am besten auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches denselben eine feste Lage sichert. Für die kleineren Filtrationen, wie sie bei qualitativen Analysen vorzukommen pflegen, ist folgende Form und Einrichtung der Gestelle zu empfehlen (Fig. 2).

Das Filtriren unter Anwendung von Saugvorrichtungen ist in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse besprochen.

§. 6.

5. Die Decantation oder das Abgiessen.

Man bedient sich dieser Operation häufig statt des Filtrirens, wenn die abzuscheidenden festen Theilchen ein bedeutend grösseres specifisches Gewicht als die Flüssigkeit, von der sie zu trennen sind, haben. Sie sinken alsdann schnell unter und setzen sich auf dem Boden ab, so dass man die überstehende Flüssigkeit entweder durch Neigen des Gefässes abgiessen oder mittelst eines Hebers oder einer Pipette abnehmen kann. — In manchen Fällen muss man sich der Decantation statt des Filtrirens bedienen, um Niederschläge von Flüssigkeiten, in welchen sie sich befinden, vollständig zu befreien, nämlich dann, wenn ein Niederschlag so gelatinös oder schleimig ist, dass er, auf das Filter

gebracht, die Poren desselben rasch verstopft; in dem Falle würde in der That ein vollständiges Auswaschen des Niederschlages auf dem Filter unmöglich sein. — Zuweilen verbindet man Decantation und Filtration in der Art, dass man zwar den Niederschlag möglichst in dem Gefässe lässt, in welchem er sich abgesetzt hat, die Flüssigkeit aber — um sie völlig klar zu erhalten — durch ein Filter abgiesst.

§. 7.

6. Das Auswaschen oder Aussüssen.

Ist bei dem Filtriren oder Decantiren das Gewinnen des festen Körpers Zweck, so muss derselbe durch wiederholtes Waschen von der ihm noch anhängenden Flüssigkeit befreit werden. Die Operation heisst Auswaschen oder Aussüssen. — Zum Auswaschen eines auf einem Filter gesammelten Niederschlages bedient man sich meistens der Spritzflasche (Fig. 3).

Die Zeichnung bedarf keiner weiteren Erklärung. Die Röhre *a* ist vorn in eine mässig feine offene Spitze ausgezogen. Wünscht man dieselbe beweglich, so schneidet man den kurzen Schenkel der Röhre *a* entzwei und verbindet die Theile durch ein Stückchen Kautschukschlauch. — Bläst man in die stumpfwinklige Röhre, so wird aus *a* ein Wasserstrahl mit einer gewissen Heftigkeit herausgetrieben. Ein solcher ist alsdann zum Abspülen eines Niederschlages besonders geeignet. Spritzflaschen von der angegebenen Einrichtung haben den Vortheil, dass sie auch gebraucht werden können, wenn mit heissem Wasser ausgewaschen werden soll. Um die mit siedendem Wasser gefüllten besser halten zu können, versieht man sie entweder mit einer Handhabe oder man umgibt den Hals mit Kork und umbindet ihn dann mit Schnur. — Das Auswaschen beim Decantiren vollführt man einfach, indem man nach dem Abgiessen der Flüssigkeit den Niederschlag mit Wasser oder der sonstigen zum Auswaschen bestimmten Flüssigkeit aufrührt, ihn wieder absitzen lässt, neuerdings abgiesst etc.

Fig. 3.



Da von dem richtigen Auswaschen eines Niederschlages oft das Gelingen einer analytischen Operation geradezu abhängt, so sei gleich hier bemerkt, dass man sich daran gewöhnen muss, die Operation erst dann zu beendigen, wenn man den Zweck derselben auch wirklich erreicht hat. Dies ist aber in der Regel erst dann der Fall, wenn der Niederschlag von der anhängenden Flüssigkeit vollständig befreit ist. Man verlasse sich dabei nicht auf Schätzen und Meinen, sondern verschaffe sich Gewissheit durch geeignete Prüfung des zuletzt ablaufen-

den Waschwassers. Ist der durch Auswaschen zu entfernende Körper ein fixer, so genügt es meistens, einen Tropfen des Waschwassers langsam auf Platinblech zu verdampfen; vollständige Verflüchtigung lässt erkennen, dass man das Ziel erreicht hat.

§. 8.

7. Die Dialyse.

Zur Trennung gewisser gelöster Körper von anderen in derselben Lösung befindlichen wendet man zuweilen eine Operation an, welche — oberflächlich betrachtet — mit der Filtration eine gewisse Aehnlichkeit zu haben scheint, aber in Wirklichkeit von ihr aufs Wesentlichste verschieden ist, nämlich die Dialyse. Sie ist von Graham in die Wissenschaft eingeführt worden (Annal. der Chem. u. Pharm. 121. 1.) und beruht auf dem ungleichen Verhalten in Wasser gelöster Körper zu feuchten Membranen. Eine Classe von Körpern, die Krystalloide, haben die Fähigkeit, geeignete Membranen, mit denen ihre Lösung in Berührung ist, zu durchdringen, — der zweiten Classe, den Colloiden, geht diese Eigenschaft ab, und man kann daher jene von diesen mit Hülfe der Membranwirkung trennen. Zu den Krystalloiden gehören alle krystallisirbaren Körper; zu den Colloiden die der Krystallisation nicht fähigen, wie Leim, Gummi, Dextrin, Caramel, Gerbsäure, Eiweiss, Extractivstoffe, Kieselsäurehydrat etc. — Die Membran muss aus einer colloidalen Materie bestehen, z. B. aus thierischer Haut oder, und zwar am besten, aus Pergamentpapier, und auf der anderen Seite mit Wasser in Berührung sein. Die Wirkung erklärt Graham daraus, dass die Krystalloide sich das Wasser, welches die colloidale Zwischenwand aufgenommen hat, aneignen und so ein Medium für die Diffusion erhalten, während die gelösten Colloide das von der Membran aufgenommene Wasser nicht abzuscheiden und somit auch die Wandung nicht zu durchdringen vermögen. Als geeignete Apparate zu dialytischen Versuchen empfehlen sich die in Fig. 4 und 5 dargestellten. Bei Fig. 4 kommt die der Dialyse zu unterwerfende Flüssigkeit in das unten mit Pergamentpapier überbundene, offene, glockenförmige Glasgefäss, bei Fig. 5 in den unten mit Pergamentpapier überbundenen Reif. Der letztere besteht aus Holz oder besser aus Guttapercha. Die Pergamentpapierscheiben, mit welchen Glocke oder Reif überspannt werden sollen, müssen etwa 10 cm grösser sein als deren Grundfläche; sie werden befeuchtet übergespannt und mittelst Schnur oder elastischer Bänder befestigt, sollen aber nicht ganz fest angezogen sein. Das Pergamentpapier darf nicht porös sein; man prüft es, indem man es auf der oberen Seite mit reinem Wasser befeuchtet und beobachtet, ob sich nicht auf der unteren feuchte Stellen zeigen. Finden sich Fehlstellen, so müssen sie — durch Auftragen von flüssigem Eiweiss und nachheriges Coaguliren desselben durch Erwärmen — verbessert werden.

Wenn der Dialysator fehlerfrei hergestellt ist, giesst man die zu untersuchende Masse in denselben. Ist dieselbe ganz flüssig, so kann man die Glocke wählen, enthält sie aber auch ungelöste feste Substanzen, so zieht man den Reif vor. Man sorgt dabei, dass die Flüssigkeit im Dialysator höchstens eine 1,5 cm hohe Schicht bildet und veranlasst dann, dass die Membran in das Wasser im äusseren Gefässe, dessen Menge mindestens viermal so gross als die der zu dialysirenden Flüssigkeit sein soll, etwas eintaucht. Zu dem Ende hängt man die Glocke zweckmässig in der in der Figur angedeuteten Weise auf, — den Reif

Fig. 4.



Fig. 5.



aber lässt man einfach auf dem Wasser schwimmen. Nach 24 Stunden findet man die Hälfte bis drei Viertel der Krystalloidsubstanzen in dem äusseren Wasser, während die Colloidsubstanzen im Dialysator bleiben; höchstens gehen Spuren derselben mit in die äussere Flüssigkeit über. Bringt man den Dialysator wiederholt mit neuen Wassermengen in Berührung, so gelingt es, den Colloidsubstanzen schliesslich alle Krystalloidsubstanzen zu entziehen. Die Dialyse kann namentlich bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen oft gute Dienste thun, um giftige Krystalloide aus colloidalen Leichentheilen etc. auszuziehen.

Der Operationen, durch welche man flüchtige Substanzen von minder oder nicht flüchtigen trennt, hat man vier, das Abdampfen, die Destillation, das Glühen und die Sublimation. Von diesen beziehen sich die ersten beiden stets auf Flüssigkeiten, die zwei anderen auf feste Körper.

§. 9.

8. Das Abdampfen.

Es ist eine der am häufigsten in Anwendung kommenden Operationen. Man nimmt sie immer vor, wenn man eine flüchtige Flüssigkeit von einem anderen minder oder nicht flüchtigen Körper, gleichgültig ob dieser flüssig oder fest ist, trennen will, im Falle bei dieser Trennung nur dieser zurückbleibende Körper gewonnen werden, der sich verflüchtigende aber unberücksichtigt bleiben soll — also zum Beispiel, um der Lösung eines Salzes einen Theil des Wassers zu entziehen, damit das Salz krystallisire, — oder wenn man aus der wässerigen Lösung eines Körpers alles Wasser entfernen will, um denselben in trockner Form zu haben u. s. w. In beiden Fällen gibt man das sich verflüchtigende Wasser verloren und will nur im ersten Falle eine concentrirtere Flüssigkeit, im letzteren einen trocknen Körper gewinnen. Man erreicht diese Zwecke stets dadurch, dass man die zu entfernende Flüssigkeit in Gasform bringt, also in den gewöhnlichen Fällen durch Erhitzen derselben; zuweilen auch, indem man die Flüssigkeit längere Zeit mit der Atmosphäre, oder mit einer durch hygroskopische Substanzen (Schwefelsäurehydrat, Chlorcalcium etc.) stets trocken erhaltenen, abgeschlossenen Luftmenge in Berührung lässt; oder endlich in manchen Fällen, indem man die Flüssigkeit bei gleichzeitiger Anwendung hygroskopischer Substanzen in einen luftverdünnten Raum bringt. — Da bei qualitativen Analysen vor Allem jede Verunreinigung zu vermeiden ist, und eine solche um so eher stattfindet, je länger sich die Operation hinzieht, so dampft man in der Regel am besten ziemlich rasch, direct über Weingeist- oder Gasflammen, in Porzellan- oder Platinschalen an einem abgeschlossenen, staubfreien Orte ab und zwar in der Regel am besten an einem solchen, der gleichzeitig den Abzug der Dämpfe aus dem Arbeitsraume gestattet. — Steht ein solcher nicht zu Gebot, so muss man zu dem ungleich misslicheren Mittel, die Schale zu bedecken, seine Zuflucht nehmen. Es kann dies zweckmässig mittelst eines grossen Glastrichters geschehen, den man in einen Retortenhalter so einklemmt, dass zwischen seinen Rändern und denen der Schale genügender Platz bleibt. Man gibt dem Trichter eine etwas schräge Lage, damit die herabfliessenden Tropfen in einem Glase aufgefangen werden können. Will man die Schale mit Papier bedecken, so muss dasselbe eben so rein sein, wie zum Filtriren, indem sonst durch die Dämpfe (namentlich wenn sie sauer sind) Eisenoxyd, Kalk etc. aufgelöst und durch die herabfallenden Tropfen in die Flüssigkeit übergeführt werden. — Dass diese Vorsichtsmaassregeln nur bei feineren Untersuchungen erforderlich sind, liegt auf der Hand. Grössere Quantitäten von Flüssigkeiten werden zuweilen zweckmässig in schiefstehenden Glaskolben oder auch in tubulirten Retorten mit

schräg aufwärts gerichtetem Halse und offenem Tubulus über der Gasflamme oder über Kohlenfeuer abgedampft. — Muss das Abdampfen bei 100° C. vorgenommen werden, so bedient man sich, sofern kein geeigneter Dampfapparat zu Gebote steht, des in Fig. 6 abgebildeten Wasserbades, auf welches zur Aufnahme kleinerer Schalen Kupfer- oder Porzellanringe gelegt werden. — Ein Abdampfen zur Trockne führt man nicht gern über freiem Feuer, sondern entweder im Wasserbade, im Sandbade oder auf einer erhitzten Eisenplatte aus. — Ein unangenehmer Umstand beim Abdampfen ist, dass Porzellanschalen und Glasgefässe, die man beim Verdampfen grösserer Flüssigkeitsmengen nicht wohl vermeiden kann, ein wenig angegriffen werden, so dass die abdampfende Flüssigkeit durch die Bestandtheile des Porzellans oder Glases mehr oder weniger verunreinigt wird, was bei feineren Analysen oft sehr störend ist. Ich deute diesen Punkt, der bei der quantitativen Analyse ausführlicher zu erörtern ist, hier bloss an und bemerke nur noch, dass man es namentlich vermeiden muss, alkalische Flüssigkeiten in Glasgefässen abzudampfen, denn sie greifen in Siedehitze das Glas schon sehr merklich an.

Fig. 6.



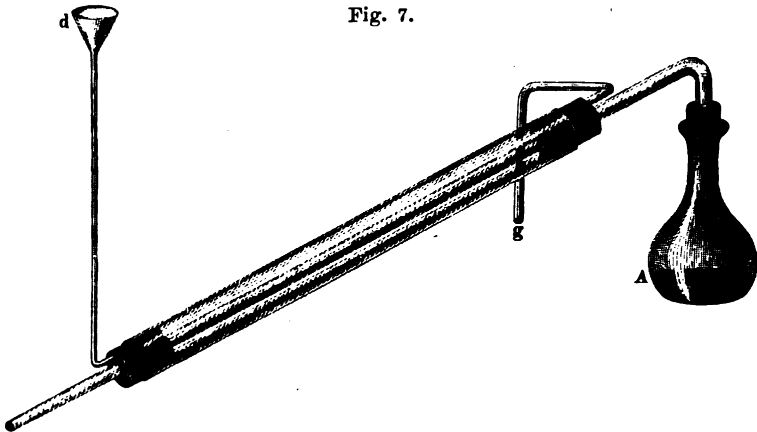
§. 10.

9. Die Destillation.

Sie hat die Trennung einer flüchtigen Flüssigkeit von einem weniger oder nicht flüchtigen festen oder flüssigen Körper zum Zweck, wenn dabei die sich verflüchtigende Flüssigkeit wieder gewonnen werden soll. Um diesen Zweck zu erreichen, muss man Sorge tragen, dass die Flüssigkeit aus der Dampfform, in welcher sie entfernt wurde, wieder in die tropfbar-flüssige Form zurückgeführt werde. Bei einem Destillationsapparate sind also jederzeit drei Theile zu unterscheiden, gleichgültig ob dieselben getrennt werden können oder nicht; nämlich erstens ein Gefäss, in welchem die zu destillirende Flüssigkeit erhitzt, also in Dampfform übergeführt wird, — zweitens eine Vorrichtung, in der die Dämpfe abgekühlt, also wieder in die tropfbar-flüssige Form zurückgeführt werden, — und drittens ein Gefäss, in welchem die durch Abkühlung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit (das Destillat) sich ansammelt. Im Grossen bedient man sich metallener Apparate (kupferner Destillirblasen mit Helm und Kühlröhren von Zinn) oder auch grosser Glasretorten; bei analytischen Arbeiten dagegen wendet man entweder kleine Glasretorten mit Vorlagen, häufig aber auch einen Apparat an, wie ihn die Fig. 7 (a. f. S.) zeigt. In *A* wird die zu destillirende Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, die Dämpfe entweichen durch die in den Stopfen eingepasste Röhre. Wie man sieht, ist dieselbe von einem weiteren Glasrohre umgeben, welches mit kaltem Wasser angefüllt ist. In dem

Maasse, in welchem dieses die innere Röhre abkühlt, erhitzt es sich, weshalb man das Wasser perpetuirlich oder von Zeit zu Zeit erneuern

Fig. 7.



muss, indem man durch *d* kaltes Wasser einfliessen lässt; das heisse Wasser fliesst alsdann aus *g* in ein untergesetztes Gefäss aus. Als Vorlage dient ein Kölbchen oder Kochfläschchen.

§. 11.

10. Das Glühen.

Was das Abdampfen für Flüssigkeiten ist, ist das Glühen gewissermaassen für feste Körper. Es hat nämlich ebenfalls, wenigstens im Durchschnitt, die Trennung eines flüchtigen Körpers von einem weniger flüchtigen oder feuerbeständigen zum Zweck, wenn dabei nur der zurückbleibende beachtet wird. Das Glühen setzt immer die Anwendung einer hohen Temperatur voraus, wodurch es sich vom Trocknen unterscheidet. Der Zustand, welchen der verflüchtigte Körper beim Erkalten annimmt, ob er also gasförmig bleibt, wie wenn man kohlensauren Kalk glüht, — ob er flüssig wird, wie wenn man Kalkhydrat erhitzt, — oder fest, wie beim Glühen einer Salmiak enthaltenden Mischung, ist für die Benennung der Operation gleichgültig.

Der bereits genannte Zweck des Glühens ist der gewöhnliche. Zuweilen glüht man jedoch auch Substanzen, nur um ihren Zustand zu verändern, ohne dass sich dabei etwas verflüchtigt, z. B. bei der Ueberführung des Chromoxyds in die sogenannte unlösliche Modification u. s. w. Bei analytischen Arbeiten endlich glüht man zu untersuchende Substanzen häufig, um aus ihrem Verhalten in der Glühhitze einen Schluss auf ihre Natur im Allgemeinen, auf ihre Feuerbeständigkeit, Schmelzbarkeit, auf die Anwesenheit oder Abwesenheit organischer Materien u. s. w. machen zu können.

Die Gefässe, deren man sich zum Glühen bedient, sind gewöhnlich

die Tiegel. Während man nun im Grossen hessische oder Graphittiegel anwendet, welche zwischen Kohlen oder in Gasöfen erhitzt werden, wählt man zu analytischen Versuchen, je nach den Substanzen, kleinere Tiegel oder auch Schälchen von Porzellan, Platin, Silber, Eisen, oder auch an einem Ende zugeschmolzene Glasröhren, und erhitzt dieselben über einer guten Gasflamme, über der Berzelius'schen Spirituslampe oder unter Umständen über dem Gasgebläse.

§. 12.

11. Die Sublimation.

Verwandelt man feste Körper durch Erhitzen in Dämpfe und verdichtet diese wieder durch Abkühlung, so heisst diese Operation Sublimation; der verflüchtigte, wieder verdichtete Körper aber ein Sublimat. Die Sublimation ist daher eine Destillation fester Körper. Man wendet dieselbe meist zur Trennung verschieden flüchtiger Substanzen an. In der Analyse ist sie zur Erkennung mehrerer Körper, z. B. des Arsens, von grösster Wichtigkeit. Die Sublimirgefässe sind, je nach der Flüchtigkeit der Substanz, von sehr mannigfacher Gestalt. Sublimationen behufs der Analyse nimmt man in der Regel nur in am einen Ende zugeschmolzenen oder — wenn sie unter Anwendung eines Wasserstoff- oder Kohlensäure-Stromes ausgeführt werden sollen — in an beiden Seiten offenen, meist hinter der zu erhitzenden Stelle verengten Glasröhren vor.

§. 13.

12. Das Schmelzen und Aufschliessen.

Man bezeichnet mit Schmelzen das Ueberführen eines festen Körpers in flüssige Form durch Hitze, und bezweckt mit dieser Operation im Durchschnitte die Vereinigung oder Zersetzung von Körpern. Verändert oder zersetzt man in Wasser und Säuren unlösliche oder schwerlösliche Körper durch Zusammenschmelzen mit anderen in der Art, dass dieselben, oder vielmehr die neu entstandenen Verbindungen, nachher durch Wasser oder Säuren in Auflösung gebracht werden können, so heisst die Operation Aufschliessen. Das Schmelzen und Aufschliessen geschieht bei Analysen, je nach Umständen, in Porzellan-, Platin- oder Silbertiegeln, welche in ein auf dem Ring eines geeigneten Stativs oder auf dem Glühring der Berzelius'schen Weingeistlampe ruhendes oder daran befestigtes Dreieck von mässig starkem Platindraht (bei Silbertiegeln besser Eisendraht) gesetzt werden. — Kleinere Schmelzungen nimmt man häufig auch in am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhren vor.

Die Körper, zu deren Analyse man das Aufschliessen vorzugsweise nöthig hat, sind namentlich die schwefelsauren alkalischen Erden, viele kieselsaure Verbindungen und manche Thonerdeverbindungen. Das

gewöhnliche Aufschliessungsmittel ist kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali, besser ein Gemenge beider zu gleichen Aequivalentgewichten (siehe unten). In gewissen Fällen wird statt der kohlensauren Alkalien Barythydrat angewandt. Zum Aufschliessen der Aluminate wendet man öfters auch saures schwefelsaures Kali oder saures schwefelsaures Natron an.

Das Aufschliessen mit kohlensauren Alkalien, wie auch mit Barythydrat und sauren schwefelsauren Alkalien geschieht im Platintiegel.

Um Schaden vorzubeugen, soll hier kurz an die beim Gebrauche von Platingefässen nöthigen Vorsichtsmaassregeln erinnert werden. Es dürfen in Platingefässen keine Substanzen behandelt werden, welche Chlor entwickeln; salpetersaure Alkalien, Kali- und Natronhydrat, Cyanalkalimetalle, Metalle und Schwefelmetalle dürfen nicht darin geschmolzen, leicht desoxydirbare Metalloxyde, Schwermetallsalze mit organischen Säuren und phosphorsaure Salze bei Gegenwart organischer Verbindungen nicht darin geglüht werden. Endlich leiden die Platintiegel Noth, wenn man sie direct in starkes Kohlenfeuer setzt, weil sich alsdann durch Einwirkung der Asche leicht Kieselplatin bildet, wodurch sie spröde und zerbrechlich werden. — Es ist sehr anzurathen, Platintiegel beim Glühen stets in Dreiecke von Platindraht zu setzen, auch dieselben, wenn sie über dem Gasgebläse zur Weissgluth erhitzt sind, durch rasches Zudrehen des Gashahns nicht plötzlich dem Strom der kalten Gebläseluft auszusetzen, wodurch die Tiegel leicht kleine Sprünge bekommen. — Unrein gewordene Platintiegel werden durch Abreiben mit nassem Seesand, dessen Körner alle rund sind und nicht ritzen, gereinigt. Lassen sich Flecken dadurch nicht beseitigen, so schmelze man saures schwefelsaures Kali oder Borax in den Tiegeln, koche sie mit Wasser aus und polire sie zuletzt wieder mit Seesand.

Als eine mit dem Schmelzen verwandte Operation ist noch die folgende zu nennen.

§. 14.

13. Die Verpuffung.

Man versteht darunter im weiteren Sinne jede, gleichgültig durch welche Ursache herbeigeführte, mit Knall oder Geräusch verbundene Zersetzung. Im engeren Sinne meint man damit die Oxydation eines Körpers auf trocknem Wege, und zwar durch den Sauerstoff einer beigemengten Substanz, gewöhnlich eines salpetersauren oder chlorsauren Salzes, und verbindet hiermit den Begriff eines plötzlichen und heftigen, mit lebhafter Feuererscheinung und Geräusch oder Knall verbundenen Verbrennens.

Eine Verpuffung hat entweder die Gewinnung des zu erhaltenden Oxyds zum Zwecke, — so verpufft man Schwefelarsen mit Salpeter,

um arsensaures Kali zu bekommen, — oder sie dient uns als Mittel, die Gegenwart oder Abwesenheit eines Körpers zu beweisen, — so kann man Salze auf Salpetersäure oder Chlorsäure prüfen, indem man beobachtet, ob sie beim Zusammenschmelzen mit Cyankalium verpuffen etc. — Zur Erreichung der ersteren Absicht trägt man das völlig trockne Gemenge der Substanz und des Verpuffungsmittels portionenweise in einen glühenden Tiegel; — Prüfungen letzterer Art stellt man immer nur mit kleinen Quantitäten, am besten auf einem dünnen Eisen- oder Platinblech oder in einem kleinen Löffelchen an.

§. 15.

14. Die Anwendung des Löthrohrs.

Diese Operation gehört nur der analytischen Chemie an und ist für dieselbe von äusserster Wichtigkeit. Wir haben zuerst die dazu nöthigen Apparate, sodann die Art ihrer Anwendung und endlich den Erfolg des Löthrohrblasens ins Auge zu fassen.

Das Löthrohr (Fig. 8) ist ein kleines, gewöhnlich aus Messing oder Argentan gefertigtes Instrument. Es wurde zuerst von den Metallarbeitern zum Löthen gebraucht und hat daher seinen Namen. Man unterscheidet daran drei Theile: erstens die zweckmässig mit einem Hornmundstück versehene Röhre *ab*, durch welche man mit dem Munde Luft einbläst; zweitens das kleine cylindrische Gefäss *cd*, in welches *ab* luftdicht eingedreht ist, es dient als Windkasten und zum Ansammeln der mitgerissenen Feuchtigkeit, — und drittens die ebenfalls in *cd* eingepasste kleinere Röhre *fg*, welche mit der grösseren einen rechten Winkel bildet und am vorderen Ende entweder durch ein fein durchbohrtes Platinplättchen geschlossen ist oder besser eine fein durchbohrte, luftdicht aufgedrehte Platinkappe *h* trägt. Letztere Vorrichtung, deren genauere Einrichtung die Fig. 9 zeigt, ist zwar etwas theurer, aber auch ungleich haltbarer als die erstere. Verstopft sich das Platinkäppchen mit der Zeit, so bedarf es meistens nur eines Ausglühens desselben vor dem Löthrohre, um es wieder zu öffnen. — Die Länge des Löthrohrs muss sich nach der Weite des deutlichen Sehens richten, sie beträgt gewöhnlich 20 bis 25 cm. Die Form der Mundstücke ist verschieden. Manche ziehen solche vor,

Fig. 8.

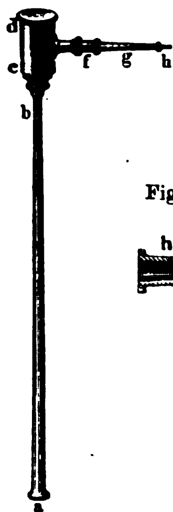


Fig. 9.

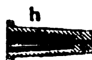
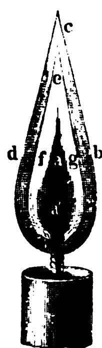


Fig. 10.



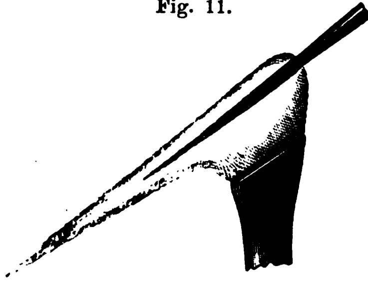
welche man mit den Lippen umschliesst, Andere solche von der Gestalt eines Trompetenmundstücks, welche man nur gegen die Lippen presst. Das Blasen mit letzteren ist weniger anstrengend, sie werden daher meist von denen vorgezogen, welche viel mit dem Löthrohre arbeiten.

Das Löthrohr dient dazu, einen fortdauernden feinen Luftstrom in eine Gas-, Oel- oder Kerzenflamme, zuweilen auch in eine Weingeistflamme, zu führen. — Brennt eine solche unter gewöhnlichen Umständen, so sehen wir daran drei Theile, welche sich bei einer Kerzenflamme, so wie es Fig. 10 (a. v. S.) zeigt, bei einer Oel- oder Gasflamme ganz ähnlich darstellen. Man sieht erstens einen dunkelen Kern *a'a* in der Mitte, zweitens einen ihn umgebenden leuchtenden Theil *efg*, und drittens einen nur schwach leuchtenden, die ganze Flamme umschliessenden Mantel *bcd*. — Den dunkelen Kern bilden die aus dem Wachs oder Fett durch die Hitze entwickelten Gasarten, welche aus Mangel an Sauerstoff nicht verbrennen können. In der leuchtenden Sphäre kommen diese Gasarten mit einer zu ihrem vollständigen Verbrennen unzureichenden Menge Luft in Berührung. Es verbrennt daher hauptsächlich der Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe, während der Kohlenstoff im glühenden Zustande ausgeschieden wird und das Leuchten dieses Flammentheils bedingt. In dem äusseren Mantel endlich ist der Zutritt der Luft nicht mehr beschränkt, alle noch unverbrannten Stoffe verbrennen daselbst. Dieser Theil der Flamme hat die höchste Temperatur, und an der äussersten Spitze ist ihr heissester Punkt. Hält man in diese oxydable Körper, so oxydiren sie sich schnell, denn die Bedingungen dazu, hohe Temperatur und unbeschränkter Luftzutritt, sind gegeben. Es heisst daher der äussere Theil der Flamme die Oxydationsflamme. Bringt man dagegen oxydirte Körper, welche Neigung haben, ihren Sauerstoff abzugeben, in den leuchtenden Theil der Flamme, so findet das Entgegengesetzte statt, das heisst, die Körper verlieren ihren Sauerstoff, er wird denselben von dem in dieser Sphäre befindlichen Kohlenstoff und dem noch unverbrannten Kohlenwasserstoff entzogen, sie werden reducirt. Der leuchtende Theil der Flamme heisst deshalb die Reductionsflamme.

Führt man nun in eine Flamme von der Seite einen feinen Luftstrom ein, so ändert sich erstens die Form der Flamme, sie strebt nicht flackernd in die Höhe, sondern sie wird schmal und spitz in der Richtung des eingeblasenen Luftstromes nach der Seite getrieben, — und so findet zweitens nicht nur aussen um die Flamme, sondern auch innen in derselben ein Verbrennen statt. Da durch den letzten Umstand die Hitze der Flamme ausserordentlich gesteigert und durch den ersten in engerem Raume concentrirt wird, so erklärt sich leicht die höchst energische Wirkung der Löthrohrflamme. — Je nachdem man dieselbe reducirend oder oxydirend wünscht, muss die Haltung des Löthrohrs und die Art des Einblasens verschieden sein. — Am leichtesten gelingt es, höchst wirksame Flammen beiderlei Art mittelst

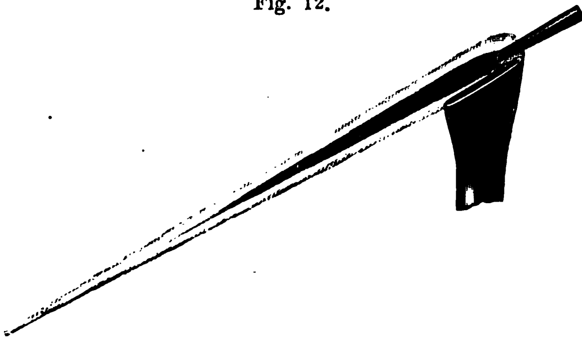
Leuchtgases hervorzubringen, welches aus einer platt zulaufenden Röhre ausströmt, die oben einen etwas schief abwärts gerichteten, 1 cm langen, $1^1/_2$ bis 2 mm breiten Spalt hat (Fig. 17, *gh* auf S. 27), weil man bei der Gasflamme nicht nur den Luft-, sondern auch den Gasstrom reguliren kann. Sehr zweckmässig ist es, die stete Haltung des Löthrohrs dadurch zu erleichtern, dass man es auf eine verschiebbare Metallunterlage (z. B. den zum Tragen der Schalen etc. bestimmten Ring eines Stativs) fest auflegt. — Fig. 11 stellt die zum Redu-

Fig. 11.



ciren, Fig. 12 die zum Oxydiren bestimmte Flamme dar. — Um die Reductionsflamme hervorzubringen, hält man das Löthrohr so, dass seine Spitze sich am Rande der Flamme befindet, und bläst in die nicht zu schwache Gasflamme einen nur mässigen Luftstrom ein. Es findet alsdann eine nur unvollkommene Mischung der Luft mit dem Gase statt, und zwischen dem inneren bläu-

Fig. 12.



lichen und dem äusseren kaum sichtbaren Theile der Flamme bleibt eine leuchtende und reducirende Zone, deren heissester Punkt etwas vor der Spitze des inneren Flammenkegels liegt. Die Oxydationsflamme erhält man, wenn man die Spitze des Löthrohrs ein wenig weiter in die Flamme einschiebt und bei schwächerer Gasflamme etwas stärker bläst. Luft und Gas mischen sich dadurch innig, es entsteht ein innerer spitzer, bläulicher, nur vorn ein wenig leuchtender Flammenkegel, umgeben von einem dünnen, spitzen, hellbläulichen,

kaum sichtbaren Mantel. An der Spitze des inneren Kegels ist die heisseste Stelle der Löthrohrflamme, dorthin bringt man schwer schmelzbare Körper, die geschmolzen werden sollen, während man zu oxydirende Körper etwas vor diese Spitze hält, damit es nicht an Luft zu ihrer Verbrennung fehlt. — Statt der Gasflamme kann man sich auch einer Oellampe mit breitem, nicht zu dünnem Dochte, auch wohl einer starken Wachskerze bedienen. — Zur Hervorbringung einer Oxydationsflamme genügt meistens schon eine kleine Weingeistlampe.

Das Blasen geschieht nur mit den Wangenmuskeln und nicht mit der Lunge. Man erlernt es leicht, wenn man sich eine Zeit lang übt, mit aufgeblasenen Backen ruhig zu athmen. Hat man es dahin gebracht, dass man auf diese Art ruhig fortathmen kann, auch wenn man das Löthrohr zwischen den Lippen hält, so bedarf es nur noch der Uebung, um ununterbrochen eine ruhige und stete Flamme hervorzubringen.

Die Unterlagen, auf welchen man die zu untersuchenden Körper der Löthrohrflamme aussetzt, sind in der Regel entweder Holzkohle, Platindraht oder Platinblech.

Der Holzkohle bedient man sich meistens als Unterlage, wenn man ein Metalloxyd oder dergleichen reduciren oder einen Körper auf seine Schmelzbarkeit prüfen will. Die zu prüfenden Substanzen bringt man in kleine konische Grübchen, welche man mit einem Messer oder einer kleinen Blechröhre in die Kohle gräbt. Sind Metalle in der Hitze der Reductionsflamme flüchtig, so verdampfen sie während der Reduction ganz oder theilweise. Die Metalldämpfe verbrennen beim Durchgang durch die äussere Flamme wieder zu Oxyd, und dieses legt sich als ein Anflug rings um die Probe an. Stärkere Anflüge heissen Beschläge. Viele derselben haben eine eigenthümliche Farbe, so dass daran die Metalle erkannt werden können. — Bei Auswahl der Kohlen hat man darauf zu sehen, dass sie gut ausgebrannt sind, weil sie sonst sprühen und die Probe wegschleudern. Die Kohle des Fichten-, Linden- oder Weidenholzes ist der Kohle festerer und aschenreicherer Holzarten weit vorzuziehen. Man wähle glatte Stücke aus, da die knorrigen beim Erhitzen sprühen und die Proben wegschleudern. Am zweckmässigsten zersägt man die Kohle von reifem und gerade gespaltenem Fichtenholze in parallelepipedische Stücke; sind diese gut abgeblasen, so beschmutzen sie die Hände nicht. Man gebraucht nur die Seiten, wo die Jahresringe auf der Kante stehen, weil sich auf den anderen die Flüsse auf der Oberfläche der Kohle ausbreiten (Berzelius). In neuerer Zeit findet man auch aus Holzkohlenpulver künstlich hergestellte Kohlenmasse im Handel, welche — in geeigneten Formen gepresst — handliche, reinliche und gute Unterlagen für Löthrohrversuche liefert.

Die Eigenschaften, welche die Holzkohle als Unterlage bei Löthrohrproben so werthvoll machen, sind: erstens ihre Unschmelzbarkeit; — zweitens ihr geringes Leitungsvermögen für Wärme, welches gestattet,

dass eine Probe auf der Kohle stärker als auf jeder anderen Unterlage erhitzt werden kann; — drittens ihre Porosität, wodurch sie leicht schmelzbare Körper, z. B. Borax, Soda u. s. w., einsickern lässt, während unschmelzbare auf ihrer Oberfläche zurückbleiben; — viertens ihre Fähigkeit, oxydirte Körper zu reduciren, wodurch sie zur Reduction der Oxyde durch die innere Löthrohrflamme mitwirkt.

Des Platindrahtes und zuweilen auch des Platinbleches bedient man sich bei allen Oxydationsversuchen, ferner wenn man Körper mit Flussmitteln behandeln will, um ihre Löslichkeit in diesen, die Erscheinungen, welche sich beim Lösen derselben darbieten, und die Farbe der entstehenden Perlen zu erforschen, und endlich, wenn man einen Körper in die Flamme bringen will, um zu untersuchen, ob er dieselbe färbt. Man wählt Draht von der Stärke dünner Claviersaiten, schneidet ihn in 8 cm lange Stücke und biegt jedes an beiden Enden zu einem kleinen Oehre um (Fig. 13). Beim Gebrauche befeuchtet man das Oehr mit einem Tropfen Wasser, taucht es, wenn ein Flussmittel angewandt werden soll, in das gepulverte ein und schmelzt den anhaftenden Theil in der Weingeist- oder Gasflamme zu einem Tropfen, welcher in dem Oehre hängen bleibt. Nach dem Erkalten befeuchtet man die Probe wiederum, bringt die zu prüfende Substanz hinzu, lässt sie in gelinder Hitze anschmelzen und setzt nun das Oehr je nach Umständen der inneren oder äusseren Löthrohrflamme aus.

Fig. 13.

Die Löthrohrflamme ist bei chemischen Untersuchungen besonders deswegen sehr geschätzt, weil ihre Wirkungen augenblicklich zu Resultaten führen. Die Resultate sind von zweierlei Art. Entweder nämlich lernen wir nur die allgemeinen Eigenschaften des Körpers kennen, das heisst wir erfahren, ob er feuerbeständig, flüchtig, schmelzbar ist u. s. w.; oder wir sehen an den eintretenden Erscheinungen sogleich, mit welchem speciellen Körper wir zu thun haben. Welcher Art diese Erscheinungen sind, werden wir zu betrachten Gelegenheit haben, wenn wir an das Verhalten der einzelnen Körper zu Reagentien kommen.

Da beim Gebrauche des Löthrohrs die eine Hand in Anspruch genommen ist, da andauerndes Blasen Uebung und immer eine wenn auch nicht grosse Anstrengung erfordert, und da es endlich nicht ganz leicht ist, die Löthrohrflamme so stet zu erhalten, dass die derselben ausgesetzten Substanzen sich immer in den gerade gewünschten Theilen der Flamme befinden, so ging seit langer Zeit schon das Bestreben vieler Chemiker dahin, selbstthätige Löthrohrapparate herzustellen, und es sind viele solcher in Vorschlag und Aufnahme gekommen. Bald wird der Luftstrom mittelst eines Gasometers, bald mittelst eines

Kautschukballons, bald nach Art des Wasser-Trommelgebläses etc. hergestellt. — Schliesslich bemerke ich, dass sich die Löthrohrflamme in den meisten Fällen durch die ohne Leuchten und Russen brennende Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe ersetzen lässt, welche im folgenden Paragraphen besprochen werden wird.

§. 16.

15. Die Anwendung der Lampen, insbesondere der Gaslampen.

Zu den mannigfachen Erhitzungen, welche bei qualitativen Analysen vorkommen, zum Abdampfen, Destilliren, Glühen etc., bedient man sich in der Regel, da meist nur kleinere Substanzmengen zu erhitzen sind, der Lampen, und zwar entweder der Weingeistlampen oder, wenn Leuchtgas zur Verfügung steht, mit besonderem Vortheile der Gaslampen. — Von Weingeistlampen sind zwei Arten in Gebrauch, die einfache in Fig. 16 dargestellte, und die Berzelius'sche mit doppeltem Luftzuge (Fig. 14). Bei der letzteren ist wohl zu

Fig. 14.



Fig. 15.

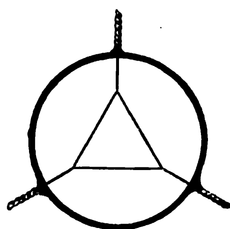
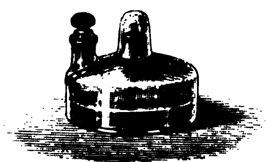


Fig. 16.



berücksichtigen, dass der Weingeistbehälter nur durch eine enge Röhre mit dem Behälter des Dochtes in Verbindung stehen, nicht aber geradezu in denselben übergehen darf, weil sonst beim Anzünden sehr häufig äusserst unangenehme Explosionen eintreten. — Ausserdem muss beachtet werden, dass der Schornstein nicht zu eng sei, und der Stöpsel auf der Oeffnung, durch welche man den Weingeist eingiesst, nicht luftdicht schliesse. — Man wähle eine Lampe, welche an einem Stativ herauf und herab geschoben werden kann. An demselben Stativ

befinde sich ausserdem ein beweglicher Ring von Messing (Kochring) zum Aufsetzen von Schalen und Kolben, und ein zweiter von mässig starkem Eisendraht (Glühring), der den Drahtdreiecken als Unterlage dient, in welche man die Tiegel beim Glühen hängt. Von den verschiedenen Formen der genannten Lampen, welche man hat, ist die in Fig. 14 abgebildete eine der zweckmässigsten und schönsten. Fig. 15 zeigt ein in einem Eisendrahtring befestigtes Dreieck von Platindraht zum Einsetzen der Platintiegel beim Glühen. — Glasgefässe, namentlich Bechergläser, welche über der Weingeistlampe erhitzt werden sollen, stellt man zweckmässig auf ein Stück eines aus feinem Messingdraht bestehenden Netzes, wie es zur Darstellung mittelfeiner Siebe dient.

Von den vielen in Vorschlag gekommenen Gaslampen empfiehlt sich am meisten die Bunsen'sche. Sie ist in einfachster Form dargestellt in Fig. 17 und 18. *ab* ist ein Fuss von Gusseisen von 7 cm

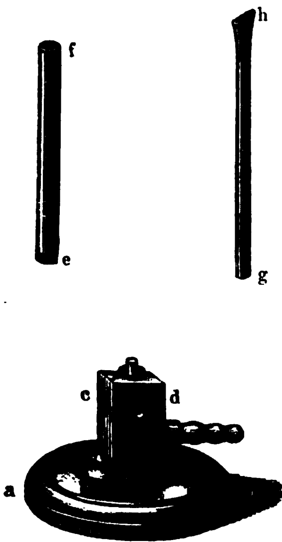


Fig. 17.

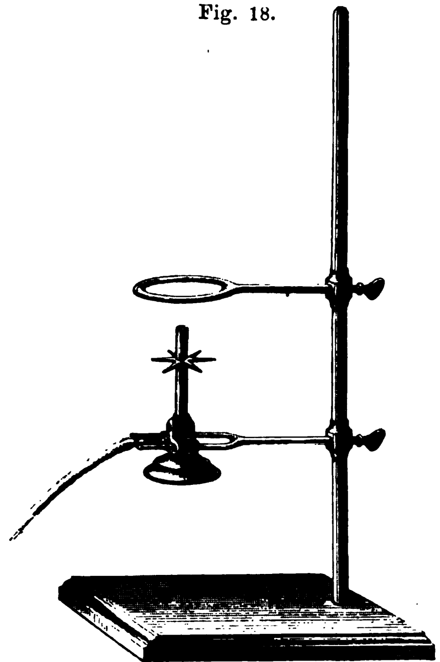


Fig. 18.

Durchmesser. In seinem Centrum ist befestigt der viereckige, oben etwas schräg zulaufende, von Messing gefertigte Theil *cd*, dessen Seiten 25 mm hoch und 16 mm breit sind. Derselbe hat eine cylindrische Höhlung, deren Tiefe 12 mm und deren Durchmesser 10 mm beträgt. Jede Seite des viereckigen Körpers hat 4 mm vom oberen Rande eine runde, in die innere Höhlung führende Oeffnung von 8 mm Durchmesser. Auf der einen Seite befindet sich 1 mm unter der runden Oeff-

nung ein Röhrenansatz, welcher dazu bestimmt ist, den das Gas zuführenden Schlauch von vulkanisirtem Kautschuk aufzunehmen. Der Ansatz ist zu dem Ende wellig abgedreht, seine Bohrung hat 4 mm Durchmesser. Das durch diese Röhre eindringende Gas strömt aus einer in der Mitte der Höhlung des viereckigen Stückes befindlichen, oben 4 mm dicken, unten dickeren, 3 mm über den Rand des viereckigen Stückes emporragenden Röhre aus, und zwar aus einem Spalte, der aus drei Radien eines Kreises gebildet erscheint, von denen je zwei einen Winkel von 120° mit einander bilden. Die Länge eines jeden Radius beträgt 1 mm, die Oeffnung des Spalts $^1/_3$ mm. — Im oberen Theil der Höhlung des viereckigen Stückes befindet sich ein Schraubengewinde; in dieses passt das Gewinde der 95 mm langen, an beiden Enden offenen Messingröhre *ef*, deren Durchmesser im Lichten 9 mm beträgt. Schraubt man diese auf, so ist die Lampe fertig. Oeffnet man den Gashahn, so strömt das Gas aus dem dreifachen Spalte in die Röhre *ef*, es mischt sich in dieser mit der durch die runden Oeffnungen in *cd* eindringenden Luft, und entzündet man jetzt dieses Gemenge bei *f*, so erhält man eine gerade aufwärts strebende, bläuliche, gänzlich russfreie Flamme, welche man ganz nach Belieben durch Oeffnen des Hahns reguliren kann; sie dient, wenn sie klein gemacht wird, statt der gewöhnlichen einfachen Weingeistlampe, während die rauschende und bis zu 2 dm lange Flamme, welche man bei starkem Gasstrom erhält, die Berzelius'sche Weingeistlampe trefflich ersetzt. — Lässt man die Flamme sehr klein brennen, so ereignet es sich nicht selten, dass sie zurückschlägt, d. h. dass nicht das Gemenge von Gas und Luft oben am Ausgange der Röhre *ef*, sondern dass das Gas bei seinem Austritt aus dem Spalte unten in der Röhre brennt. Diese Unannehmlichkeit lässt sich vermeiden, wenn man die Lampen so einrichtet, dass man nicht allein den Strom des Gases, sondern auch den der zutretenden Luft reguliren kann, wie dies z. B. bei der S. 29 beschriebenen, in Fig. 22 dargestellten Lampe der Fall; aber auch bei der oben beschriebenen einfachen Lampe wird das Zurückschlagen sicher verhindert, wenn man die Röhre *ef* oben mit einem kleinen, aus einem Stückchen Drahtnetz gebildeten Häubchen bedeckt. — Kolben, Bechergläser etc., welche über der Gaslampe erhitzt werden sollen, stellt man auf Messingdrahtnetze, dünne Eisenplatten oder Asbestpappe. Eine gute Unterlage bietet auch ein Netzblech. So nenne ich ein quadratisches Stück dünnes Eisenblech, auf welchem ein gleich grosses Stück Drahtnetz mit vier nahe an den Ecken angebrachten Nietnägeln befestigt ist (Fig. 19). — Will man die Gaslampe zu Versuchen mit dem Löthrohre benutzen, so lässt man die oben platt zulaufende und in einem Winkel von 68° zur Achse abgeschnittene Röhre *gh* (Fig. 17 a. v. S.) in die Röhre *ef* fallen. Hierdurch werden die Luftöffnungen im viereckigen Theil geschlossen, und es strömt nun aus dem 1 cm langen und $1^1/_2$ bis 2 mm breiten Spalt, welchen die eingesenkte Röhre oben hat, reines,

mit leuchtender Flamme brennendes Gas aus. — Fig. 18 zeigt die Gaslampe eingeschoben in die Gabel eines eisernen Gestells. Sie ist so vor- und rückwärts, auf- und abwärts schiebbar. Der an derselben Säule befindliche Ring dient zum Tragen der zu erhitzenden Gegenstände. — Die sechs einen Kranz um die Röhre der Lampe bildenden Radien dienen zum Tragen eines Schornsteins von Eisenblech (s. Fig. 23) oder eines Porzellantellers, der bei quantitativen Analysen Verwendung findet.

Soll die Erhitzung eines Tiegels bis zur hellsten Rothgluth oder Weissgluth gesteigert werden, so bedient man sich des Gasgebläses. Aber auch ohne ein solches lässt sich die Wirkung der Gaslampe schon dadurch bedeutend steigern, dass man den Tiegel innerhalb einer kleinen Thonesse erhitzt, wie solche von O. L. Erdmann empfohlen

Fig. 19.

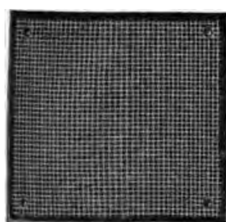
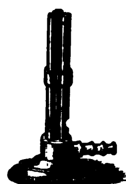


Fig. 20.



Fig. 21.



worden sind. Fig. 20 zeigt die einfache Vorrichtung. Die Essen haben 115 mm Höhe und 70 mm Durchmesser im Lichten. Die Wandung ist 8 mm dick. — Genügt bei einer solchen Erhitzung der einfache Bunsen'sche Brenner nicht, so wendet man eine mit drei Brennern versehene Lampe an (Fig. 21). Eine ähnliche recht wirksame Vorrichtung ist auch der Gasofen von W. Hempel*).

Soll die Gaslampe als Ersatz eines Löthrohrgebläses, also zu Reductions-, Oxydations-, Schmelz- und Verflüchtigungsversuchen dienen, sowie zur Beobachtung der Flammenfärbungen (§. 17), so gibt ihr Bunsen**) eine vervollkommnete Einrichtung, s. Fig. 22 (a. f. S.). Man erkennt daran die drehbare Hülse *a*, welche eine leichte Regelung des Luftzutrittes gestattet. Beim Gebrauche setzt man auf die Träger *ee* einen konischen Schornstein *ddd'd'*, Fig. 23 (a. f. S.), von solchen Dimensionen, dass die Flamme vollkommen ruhig brennt. Fig. 23

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 454 und 18. 404.

**) Annal. d. Chem. u. Pharm. 111. 257 und 138. 257. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 351.

zeigt diese Flamme und zwar in halber natürlicher Grösse. Man erkennt daran 1) den dunkeln Flammenkegel *aaa'a'*, welcher das kalte, mit etwa 62 Procent atmosphärischer Luft gemengte Leuchtgas enthält; 2) den Flammenmantel *a'ca'b*, der von dem brennenden mit Luft gemengten Leuchtgase gebildet wird; 3) die leuchtende Spitze *aba*. Diese zeigt jedoch die normale, bei geöffneten Zuglöchern brennende

Fig. 22.

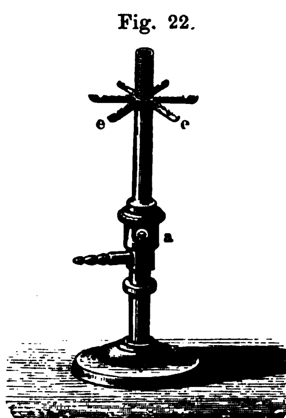
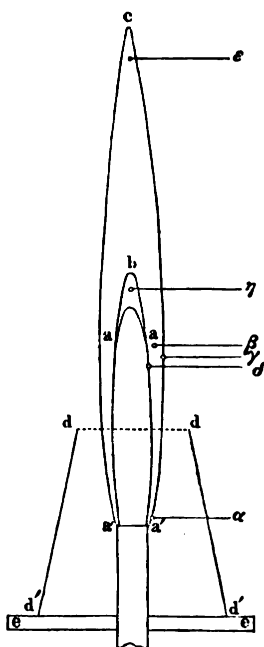


Fig. 23.



Lampe nicht. Soll dieselbe — wie dies bei Reductionsversuchen erforderlich — hergestellt werden, so dreht man die Zuglöcher in entsprechendem Grade zu.

In diesen drei Hauptheilen der Flamme unterscheiden wir mit Bunsen sechs Reactionsräume. Sie haben von ihm folgende Namen erhalten:

1. Die Flammenbasis bei α, von relativ niedriger Temperatur, weil das hier verbrennende Gas durch die von unten zuströmende kalte Luft abgekühlt wird, auch das Brennerrohr Wärme ableitet. Dieser Flammentheil dient öfters dazu, flammenfärbende leichter flüchtige Körper neben flammenfärbenden schwerer flüchtigen zu entdecken, da bei der relativ niedrigen Temperatur jene sich auf Augenblicke allein verflüchtigen und die dadurch bedingten Flammenfärbungen vorübergehend rein und unverdeckt zum Vorschein kommen.

2. Der Schmelzraum. Er liegt bei β etwas oberhalb des ersten Drittels der ganzen Flammenhöhe, gleichweit von der äusseren und inneren Begrenzung des Flammenmantels entfernt, der in dieser Höhe seine grösste Dicke erreicht hat. In diesem Theile der Flamme herrscht die höchste Temperatur (nach Bunsen etwa eine solche von 2300° C.) und er dient daher zur Prüfung der Stoffe auf Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Lichtausstrahlung und zu allen Schmelzprocessen in hoher Temperatur.

3. Der untere Oxydationsraum liegt im äusseren Rande des Schmelzraumes bei γ und eignet sich besonders zur Oxydation von in Glasflüssen aufgelösten Oxyden.

4. Der obere Oxydationsraum bei ε wird durch die obere nicht leuchtende Flammenspitze gebildet. Die Wirkung desselben ist am kräftigsten, wenn die Zugöffnungen der Lampe völlig geöffnet sind. Er dient zum Abrösten flüchtiger Oxydationsproducte und überhaupt zu allen Oxydationen, für welche keine allzu hohe Temperatur erforderlich ist.

5. Der untere Reductionsraum liegt bei δ, also im inneren, dem dunkeln Flammenkegel zugekehrten Rande des Schmelzraumes. Die reducirenden Gase sind an dieser Stelle noch mit atmosphärischem Sauerstoff gemengt, wirken daher nicht mit voller Kraft reducirend und lassen in Folge dessen manche Substanzen unverändert, die in der oberen Reductionsflamme desoxydirt werden. Dieser Flammentheil ist besonders geeignet zu Reductionen im Kohlenstäbchen (S. 33) und in Glasflüssen.

6. Der obere Reductionsraum liegt bei η in der leuchtenden Spitze, welche sich über dem dunkeln Flammenkegel bei entsprechendem Schliessen der Zuglöcher bildet. Die Beschränkung des Luftzutritts darf nie so weit gehen, dass ein in die leuchtende Spitze gehaltenes, mit kaltem Wasser gefülltes Proberöhrchen sich mit Russ beschlägt. Dieser Flammentheil enthält keinen freien Sauerstoff, ist reich an abgeschiedener glühender Kohle und wirkt daher viel stärker reducirend als der untere Reductionsraum. Man benutzt ihn besonders zur Reduction von Metallen, welche in Gestalt von Beschlägen aufgefangen werden sollen.

Mit Hülfe einer solchen Gasflamme lassen sich — wenn man die wärmeausstrahlende Oberfläche der zu erhitzenden Körper so klein als möglich macht — eben so hohe, ja noch höhere Temperaturgrade als mit der Löthrohrflamme erzielen und unter Benutzung der verschiedenen Flammentheile Reductions- wie Oxydations-Processe aufs Beste ausführen.

Um das Verhalten der Stoffe für sich in höheren Temperaturen zu studiren — ihre Lichtemission, Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Fähigkeit die Flamme zu färben — bringt man sie an dem Oehr eines Platindrahtes in die Flamme, dessen Dicke die eines Pferdehaares

kaum übertrifft. Wird Platindraht durch die Probe angegriffen, so verwendet man Asbeststäbchen, welche die Viertelsdicke eines gewöhnlichen Zündhölzchens nicht überschreiten. Decrepitirende Stoffe werden zunächst zum feinsten Pulver zerrieben, auf ein befeuchtetes Filtrirpapierstreifchen von etwa 1 qcm Oberfläche angesogen, und dieses zwischen zwei Ringen von haarfeinem Platindraht vorsichtig verbrannt.

Fig. 24.

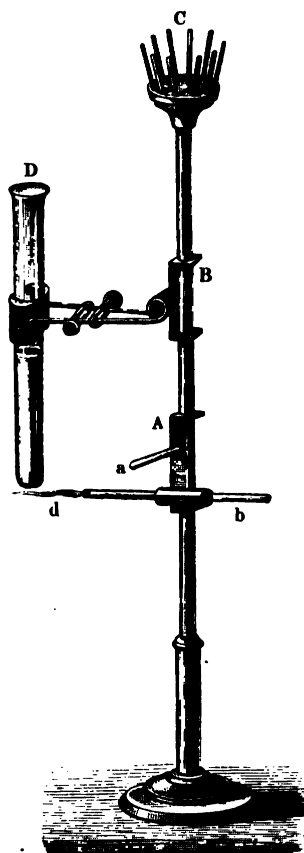


Fig. 25.



Die Probe erscheint jetzt als zusammenhängende Kruste und lässt sich ohne Schwierigkeit in der Flamme behandeln. Sollen Flüssigkeiten geprüft werden, ob darin flammenfärbende Substanzen gelöst sind, so plattet man das runde Oehr des haarförmigen Platindrahtes durch einige Hammerschläge zu einem kleinen Platinringe aus. Senkt man diesen in die zu prüfende Flüssigkeit, so bleibt darin, wenn man ihn wieder heraushebt, ein Tropfen hängen. Man verdunstet denselben in der Nähe der Flamme, ohne ihn zum Kochen kommen zu lassen, und prüft alsdann den Rückstand.

Sollen Körper längere Zeit der Flammenwirkung ausgesetzt werden, so bedient man sich des Stativs Fig. 24. Die federnden Schiebvorrichtungen *A* und *B* lassen sich an dem Stativstabe leicht drehen und auf- und abschieben. *A* trägt einerseits den Stift *a*, auf welchen die die eingeschmolzenen Platindrähte enthaltenden Glasröhrchen, Fig. 25, gesteckt werden, — andererseits eine Hülse, in welche die nach der einen Seite hin verengten, die Asbestfäden *d* tragenden Glasröhrchen *b* eingeschoben werden. — *B* trägt einen Haltearm mit Klammer zur Aufnahme von Proberöhrchen, die an einer bestimmten Stelle der Flamme längere Zeit erhitzt werden sollen. Die Stiftchen an dem drehbaren Teller *C* dienen als Träger für die Glasröhrchen mit Platindrähten.

Reductionsversuche vollbringt man entweder unter Anwendung geeigneter Reductionsmittel in kleinen dünnwandigen Glasröhrchen oder mittelst Kohlenstäbchen. Um letztere zu bereiten, nähert

man nach **Bunsen's** Angabe einen nicht verwitterten Krystall von kohlensaurem Natron der Lampenflamme und bestreicht mit dem daran entstehenden breiigen Tropfen ein gewöhnliches, von seinem Kopfe befreites Schwefelhölzchen bis zu $^3/_4$ seiner Länge. Wird dasselbe darauf in der Lampenflamme langsam um seine Achse gedreht, so bildet sich um das verkohlte Holz eine Kruste von festem kohlensaurem Natron, die bei dem Erhitzen im Schmelzraume der Flamme schmilzt und von der Kohle eingesogen wird. An die Spitze dieses durch seine Sodaglasur vor dem Verbrennen einigermaassen geschützten Kohlenstäbchens bringt man die mit einem Tropfen des schmelzenden Sodakrystalles zu einer breiigen Masse gemischte Probe von der Grösse eines Hirsekorns, lässt sie in der unteren Oxydationsflamme schmelzen und führt sie dann durch einen Theil des dunklen Flammenkegels hindurch in den gegenüberliegenden heissesten Theil des unteren Reductionsraumes. An dem Aufwallen der Soda erkennt man den Zeitpunkt der stattfindenden Reduction. Nach einigen Augenblicken unterbricht man die Einwirkung, indem man die Probe am Kohlenstäbchen in dem dunkelen Kegel der Flamme erkalten lässt. Zerreibt man schliesslich das abgekniffene Ende des Kohlenstäbchens mit einigen Tropfen Wasser in einem kleinen Achatmörser, so erhält man das reducirte Metall in Flitterchen, die man durch Abschlämmen der Kohle und Auswaschen rein erhalten und nach Umständen weiter prüfen kann.

Flüchtige, durch Wasserstoff und Kohle reducirbare Elemente lassen sich als solche oder als Oxyde aus ihren Verbindungen abscheiden und in Gestalt von Absätzen auf Porzellan niederschlagen. Die Absätze sind in der Mitte dicker und heissen Beschlag, nach den Seiten gehen sie in hauchartigen Anflug über. Sie lassen sich in Jodide, Sulfide und andere Verbindungen überführen und dadurch weiter charakterisiren. Diese Reactionen sind so empfindlich, dass in vielen Fällen $^1/_{10}$ mg bis 1 mg genügt sie hervorzurufen.

Der Metallbeschlag wird erhalten, indem man mit der einen Hand ein Stäubchen der Probe an einem Asbestfaden in die obere nicht zu umfangreiche Reductionsflamme bringt, während man mit der anderen Hand eine mit kaltem Wasser gefüllte, aussen glasirte, dünnwandige, 1 bis 1,2 dm im Durchmesser haltende Porzellanschale dicht über den Asbestfaden in die obere Reductionsflamme hält. Die Metalle scheiden sich als kohlschwarze, matte oder spiegelnde Beschläge und Anflüge aus.

Hält man die Probe wie eben angegeben, die Porzellanschale dagegen in den oberen Oxydationsraum der Flamme, so erhält man Oxydbeschläge. Um sie sicher zu erhalten, muss — wenn die Probe sehr gering ist — die Lampenflamme verhältnissmässig verkleinert werden. — Haucht man die erkaltete Schale, auf welcher sich der Oxydbeschlag befindet, an und deckt sie auf ein weithalsiges, mit einem Glasstopfen gut verschliessbares Glas (Fig. 26, a. f. S.), welches

zu rauchender Jodwasserstoffsäure und phosphoriger Säure zerflossenen Jodphosphor enthält, so geht der Oxydbeschlag in den **Jodidbeschlag** über. Hat die Jodwasserstoffsäure durch Wasseranziehung die Eigenschaft zu rauchen verloren, so lässt sich ihre Wirksamkeit durch Zusatz von etwas wasserfreier Phosphorsäure wieder herstellen. — Bläst man auf den Jodidbeschlag einen schwefelammoniumhaltigen Luftstrom, behaucht die Schale dazwischen von Zeit zu Zeit und entfernt schliesslich das überschüssige Schwefelammonium durch *gelindes* Erwärmen des Porzellans, so geht der Jodidbeschlag in den **Sulfidbeschlag** über.

Fig. 26.



Gilt es erheblichere Mengen des Reductionsbeschlages zu weiteren Versuchen aufzusammeln, so ersetzt man die Porzellanschale durch ein zur Hälfte mit Wasser gefülltes Proberohr (*D* in Fig. 24). Man stellt in dem Falle den feinen Asbestfaden mit der daran haftenden Probe (*d* Fig. 24) mittelst der als Haltearm dienenden Glasröhre *b* vor der Lampe so ein, dass er sich mit der Mitte des oberen Reductionsraumes in gleicher Höhe befindet, gibt dann dem Probirglase mit Hülfe des Halterarmes *B* eine solche Lage, dass seine Wölbung dicht über den Asbestfaden *d* zu stehen kommt, und schiebt endlich die Lampe unter das Probirrohr. Die Probe kommt dann in den Reductionsraum und der Metallbeschlag bildet sich an der unteren Wölbung des Probirrohres, in welches man — um das Stossen beim Sieden des Wassers zu verhindern — einige Stückchen Marmor bringt. Durch Erneuerung der Probe lässt sich der Beschlag von beliebiger Stärke herstellen.

§. 17.

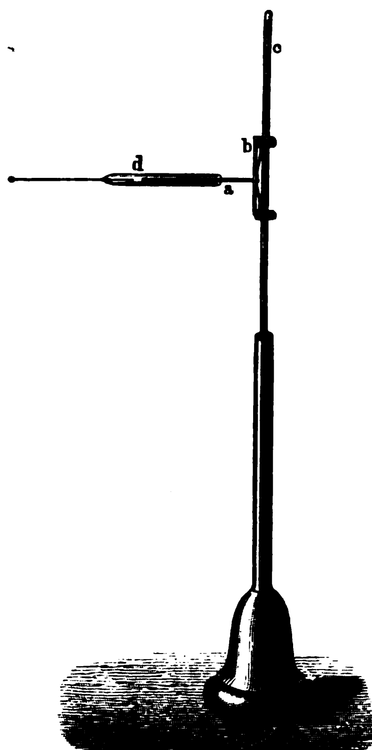
16. Die Beobachtung der Flammenfärbung und die Spectralanalyse.

Viele Substanzen färben, in eine farblose Flamme gebracht, diese in sehr auffallender Weise. Da nun die durch verschiedene Substanzen ertheilten Färbungen meist bedeutend von einander abweichen, also für die betreffenden Körper charakteristisch sind, so bietet die Beobachtung der Flammenfärbung ein ausgezeichnetes Mittel, viele Körper auf eine leichte und sichere Art zu entdecken. So ertheilen z. B. Natronsalze der Flamme eine gelbe, Kalisalze eine violette, Lithionsalze eine carminrothe Färbung und lassen sich also auf die einfachste Art unterscheiden.

Besonders geeignet zu solchen Beobachtungen ist die Flamme der mit Schornstein versehenen Bunsen'schen Gaslampe, wie solche in §. 16 beschrieben und in Fig. 22 abgebildet ist. Die zu prüfenden

Substanzen bringt man mittelst eines geeigneten Halters, sei es des in Fig. 24 abgebildeten oder des einfacheren, welchen Fig. 27 zeigt, am kleinen Oehr eines feinen Platindrahtes in den Schmelzraum der Gasflamme. In besonders auffallendem Grade färben die Flamme die Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Vergleicht man verschiedene Salze einer und derselben Basis, so findet man, dass jedes Salz, sofern es nur in hohen Temperaturen irgend flüchtig ist, oder wenigstens die Verflüchtigung der Base gestattet, die Flamme auf gleiche Art nur in verschiedener Stärke färbt, — und zwar färben die flüchtigsten am stärksten, also Chlorkalium stärker als kohlensaures, dieses stärker als kieselsaures Kali. Nicht selten lässt sich die Flammenfärbung durch Zusatz eines die schwerflüchtige Verbindung zersetzenden Körpers herbeiführen oder erhöhen. So lässt sich in Silicaten, welche nur einige Procente Kali enthalten, das Kali durch Flammenfärbung ohne Weiteres nicht mehr nachweisen, wohl aber, wenn man etwas reinen Gyps zusetzt, weil dieser die Bildung von kieselsaurem Kalk und von hinreichend flüchtigem schwefelsaurem Kali veranlasst.

Fig. 27.



So entscheidend nun aber auch die blosse Flammenfärbung die Anwesenheit einzelner reiner Metallverbindungen erkennen lässt, so scheinbar werthlos wird dieselbe, wenn die Verbindungen mehrerer Metalle gemischt sind; in der That erscheint bei Gemengen von Kali- und Natronsalzen nur die Natron-, bei Gemengen von Baryt- und Strontiansalzen nur die Barytflamme etc. — Diesem Uebelstande lässt sich aber auf zweierlei Art mit dem überraschendsten Erfolge begegnen.

Die eine Art, von Cartmell*) zuerst in die Wissenschaft eingeführt, von Bunsen**) und von Merz***) noch weiter ausgebildet, besteht darin, dass man die gefärbten Flammen durch farbige Medien (gefärbte Gläser, Indigolösung etc.) betrachtet. Indem diese die

*) Philosophical Magaz. XVI, 328. — **) Annal. d. Chem. u. Pharm. 111. 257. — ***) Journ. f. prakt. Chem. 80. 487.

Flammenfärbung eines Metalls auslöschen, lassen sie die des beigemengten hervortreten. Bringt man z. B. ein Gemenge von Kali- und Natronsalz in den Flammenrand, so zeigt die Flamme bloss die gelbe Natronfärbung, betrachtet man sie aber durch ein tiefblau gefärbtes Kobaltglas oder durch Indigolösung, so wird die Natronfärbung ausgelöscht und die Flamme zeigt die violette Kalifärbung. Der Apparat, welcher zu allen hierher gehörigen Versuchen ausreicht, ist einfach. Man gebraucht:

1. Ein aus Spiegelplatten zusammengesetztes Hohlprisma, Fig. 28, dessen Hauptschnitt ein Dreieck bildet mit zwei Seiten von 150 mm

Fig. 28.



und einer von 35 mm Länge. Die zur Füllung desselben dienende Indigolösung bereitet man, indem man 1 Thl. Indigo in 8 Thln. rauchender Schwefelsäure auflöst, 1500 bis 2000 Thle. Wasser zusetzt und die Lösung dann filtrirt. Beim Gebrauche führt man das Prisma in horizontaler Richtung in der Weise dicht vor dem Auge vorbei, dass die Strahlen der beobachteten Flamme immer dickere Schichten des auslöschenden Mediums durchdringen müssen. — Cornwall*) zieht der Indigolösung eine Lösung von übermangansaurem Kali vor, welche die Färbung der Kaliflamme bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natron-, Lithion- und Kalkverbindungen durch Auslöschen der von diesen herrührenden Strahlen deutlich erkennen lässt. Er gibt dem Hohlprisma 240 mm Seitenlänge und am dicken Ende 30 mm lichte Weite und der Lösung des übermangansauren Kalis eine derartige Concentration, dass 45 mm vom dicken Ende die kräftigste Natron- oder Lithionflamme vollständig ausgelöscht wird.

2. Ein blaues, ein violettes, ein rothes und ein grünes Glas. Das blaue ist durch Kobaltoxydul, das violette durch Manganoxyd, das rothe (Ueberfangglas) durch Kupferoxydul und das grüne durch Eisenoxyd und Kupferoxyd gefärbt. Die im Handel vorkommenden Sorten, wie sie zur Verzierung von Fenstern verwendet werden, haben in der Regel die richtigen Nüancen. — Wie die durch verschiedene Körper gefärbten Flammen erscheinen, wenn man sie durch die genannten Medien betrachtet, und durch welche Combinationen man die einzelnen erkennt, wird im dritten Abschnitte bei den betreffenden Basen und Säuren besprochen werden.

---

*) American Chemist 2, 334. — Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 307.

Die **zweite** Art, die **Spectralanalyse**, hauptsächlich von Kirchhoff und Bunsen in die Wissenschaft eingeführt, besteht darin, dass man die Strahlen der gefärbten Flammen zunächst durch einen engen Spalt, sodann durch ein Prisma fallen lässt, und dass man die so gebrochenen mittelst eines Fernrohrs betrachtet. Man erhält so für jedes die Flamme färbende Metall ein besonderes Spectrum, bald ein aus vielen neben einander liegenden gefärbten Linien gebildetes, wie bei Baryt, — bald eines, welches nur aus zwei getrennt von einander liegenden, verschieden gefärbten Linien besteht, wie bei Lithion, — und bei Thallium eines, welches nur aus einer einzigen grünen Linie besteht. Diese Spectra sind auf zweifache Art charakteristisch, einmal dadurch, dass die Spectrallinien eine bestimmte Farbe, und sodann dadurch, dass sie einen bestimmten Ort haben.

Letzterer Umstand bedingt es denn auch, dass bei der Spectralbeobachtung in Gemischen flammenfärbender Metallverbindungen jedes Metall ohne alle Schwierigkeit neben dem anderen erkannt werden kann; so liefert eine Flamme, in welche man ein Gemenge von Kali-, Natron- und Lithionsalz bringt, die Spectra der einzelnen Metalle neben einander in vollkommenster Reinheit.

Kirchhoff und Bunsen haben zwei Apparate construirt, welche zur Spectralbeobachtung geeignet sind und die Messung der Orte, an denen die Spectrallinien erscheinen, zulassen. Beide beruhen ganz auf denselben Principien, der grössere und vollkommenste ist beschrieben und abgebildet in Poggendorff's Annalen 113. 374, und in der Zeitschrift für analytische Chemie 1. 49, — der kleinere einfachere und deshalb billigere, welcher für die gewöhnlichen Zwecke ausreicht und in den Laboratorien besonders häufig benutzt wird, soll hier beschrieben werden. Fig. 29 a. (a. f. S.) stellt ihn dar.

Auf der Mitte der kreisförmigen Eisenplatte *A* ist das Prisma, dessen brechende Flächen Kreise von etwa 25 mm Durchmesser sind, durch einen Bügel befestigt, der auf die obere Fläche des Prismas drückt und unten an die Eisenplatte angeschraubt ist. Auf derselben Platte sind auch die drei Rohre *B*, *C*, *D* ein für alle Mal befestigt. Ein jedes Rohr ist an einen Metallklotz gelöthet, wie er in Fig. 29 b. in grösserem Maassstabe dargestellt ist. Dieser Klotz enthält die Muttern für zwei Schrauben, welche durch weitere Oeffnungen der Eisenplatte hindurchgehen und festgezogen sind, nachdem das Rohr seine richtige Stellung erhalten hat. *B* ist das Beobachtungsfernrohr; es hat eine etwa sechsmalige Vergrösserung und ein Objectiv von 20 mm Durchmesser. Das Rohr *C* trägt den zum Einlassen des Lichtes bestimmten senkrechten Spalt. Derselbe ist in ein Stanniolblättchen eingeschnitten*). Das Rohr *D* trägt eine photographische Abbildung

*) Der Stanniolspalt ist nur bei sehr vorsichtigem Gebrauch von Dauer. Für Laboratorien empfehlen sich daher solidere, in Messing ausgeführte Einrichtungen weit mehr.

einer Millimeterscale, die auf einer Glasplatte in der Camera obscura in dem Maassstabe von etwa $^1/_{15}$ hergestellt ist. Dieselbe ist mit Stanniol so weit bedeckt, dass nur der schmale Streifen, auf dem die Theilstriche und die Zahlen sich befinden, sichtbar ist. Diese Scale wird durch eine dicht dahinter aufgestellte Gas- oder Kerzenflamme erleuchtet.

Die Achsen der Rohre *B* und *D* gehen auf die Mitte der einen Prismenfläche und sind gegen diese gleich geneigt, die Achse von *C* geht auf die Mitte der anderen Prismenfläche. In Folge dieser Stellung erscheinen die durch Brechung des durch *C* kommenden gefärbten Lichtes entstehenden Spectren und das durch totale Reflexion entstehende Spiegelbild der in *D* befindlichen Scale an einem und demselben Orte, so dass die Stellen der Spectrallinien auf der Scale abgelesen

Fig. 29 a.



1/5

Fig. 29 b.



werden können. Dem Prisma ist ungefähr die Stellung gegeben, bei der die Ablenkung der Strahlen der Natriumlinie ein Minimum ist, — dem Fernrohre die Richtung, bei der die rothe und die violette Kaliumlinie etwa gleichweit von der Mitte des Gesichtsfeldes abstehen.

Zehn Centimeter von dem Spalte bringt man die farblose Flamme an, in welche die flammenfärbenden Körper eingeführt werden sollen. Die beste Flamme liefert die S. 30 beschriebene und in Fig. 22 abgebildete Bunsen'sche Lampe. Man stellt sie so, dass der obere Rand des Schornsteins etwa 20 mm tiefer liegt als das untere Ende des Spaltes. Nachdem man sie angezündet und eine Perle, etwa von schwefelsaurem Kali, mittelst der S. 35 beschriebenen und in Fig. 27

abgebildeten Vorrichtung in den Schmelzraum eingeführt hat, dreht man die Eisenplatte des Spectralapparates, welche mit Allem, was sie trägt, um ihre verticale Achse drehbar ist, bis die Lichtstärke des Spectrums ihren grössten Werth hat.

Um bei dieser und allen folgenden Beobachtungen fremdes Licht abzuhalten, deckt man ein schwarzes Tuch, welches mit drei Ausschnitten für die drei Rohre versehen ist, oder einen schwarzen Blech- oder Pappkasten über das Prisma und die auf der Scheibe liegenden Theile der Rohre.

Lässt man reflectirtes Sonnenlicht durch den Spalt des Spectroskops einfallen, so erhält man ein die Regenbogenfarben zeigendes continuirliches Spectrum, in welchem sich eine Anzahl von dunklen Linien erkennen lässt (vergl. 1 auf der Spectrentafel). Diese dunklen Linien — die Fraunhofer'schen Linien — nehmen im Spectrum ganz bestimmte Stellen ein und bieten daher sichere Anhaltspunkte zur Ortsbestimmung anderer Linien. Sie rühren daher, dass die von dem festen oder flüssigen Sonnenkörper ausgehenden, ein continuirliches Spectrum liefernden Strahlen durch die Sonnenatmosphäre fallen. Die dieselbe bildenden gasförmigen Körper, welche an und für sich helle Spectrallinien liefern würden, absorbiren aus dem weissen Sonnenlichte diejenigen Antheile, welche sie selbst ausstrahlen und veranlassen hierdurch die schwarzen Linien.

Lässt man das durch den Spalt eindringende reflectirte Sonnenlicht (oder auch Lampenlicht) durch Flüssigkeiten fallen, so geht dasselbe entweder unabsorbirt durch diese hindurch, oder es wird theilweise absorbirt. Im letzteren Falle bemerkt man in dem Spectrum dunkle Streifen und Bänder, welche, da sie durch die Auslöschung von Strahlen von bestimmter Brechbarkeit veranlasst werden, ganz bestimmte Stellen im Spectrum einnehmen und so zur Charakteristik vieler Körper dienen können. — Zur Beobachtung solcher Absorptionsspectren bringt man die zu prüfenden Flüssigkeiten in Gefässe von farblosem Glase, am besten in solche mit geraden, parallelen Wänden.

Ausser den von Bunsen und Kirchhoff construirten Spectroskopen sind noch viele andere in Vorschlag und Aufnahme gekommen*). Von diesen hebe ich namentlich noch die Universal-Spectralapparate von H. W. Vogel**) und von C. H. Wolff***) hervor, mit welchen sich ebenfalls auf bequeme Art sowohl Flammen- als Absorptions-Spectren beobachten lassen.

Die Spectra, welche die Alkalien und alkalischen Erden, sowie Thallium und Indium liefern, sind auf Tafel I. Nro. 2 bis 11 abgebildet. Die Spectra sind so dargestellt, wie sie in den mit astronomischen

*) Vergl. Zeitschr. f. anal. Chem. 2. 64, 190 u. 353, — 3. 443, — 5. 329, — 12. 432, — 13. 48 u. 442, — 14. 335, — 16. 463, — 17. 187, — 19. 72, — 20. 99. — **) Daselbst 17. 187. — ***) Daselbst 20. 99.

Fernrohren versehenen Apparaten erscheinen. Auf die Linien, welche für jedes Metall die charakteristischsten sind, soll im dritten Abschnitte bei den einzelnen Körpern aufmerksam gemacht werden; hier will ich nur anführen, auf welche Art man der Spectralanalyse den höchsten Grad von Sicherheit gibt. Es geschieht, indem man die Perle je einer reinen Metallverbindung der Flamme aussetzt und die hervortretendsten Spectrallinien in Betreff ihres Ortes, an dem sie sich auf der Scale des Apparates zeigen, auf gezeichneten Scalen in der Art einträgt, wie es in der obersten Scale auf der Spectrentafel beispielsweise für das Strontiumspectrum geschehen ist. Es ist ersichtlich, dass das Spectrum eines unbekannten Körpers nur dann als Strontiumspectrum gelten kann, wenn die charakteristischen Linien nicht allein in Betreff der Farbe übereinstimmen, sondern auch genau an denselben Stellen erscheinen, wo sie auf der Strontiumscale verzeichnet sind.

Solche Zeichnungen muss sich natürlich Jeder für seinen Apparat anfertigen, und sie verlieren ihre Bedeutung, wenn an der Stellung des Prismas oder der Scale etwas geändert wird. Aus diesem Grunde ist es zweckmässig, dem Apparate eine Einstellung zu geben, die leicht wiedergefunden werden kann, wenn sie durch einen Zufall gestört sein sollte, z. B. die, bei der dem linken Rand der Natriumlinie der Theilstrich 50 entspricht.

Mit dem Auftreten der Spectralanalyse hat für die chemische Analyse in vielen Beziehungen eine neue Aera begonnen, denn wir vermögen mit Hülfe jener so kleine Mengen von Körpern zu entdecken, wie dies mit keiner anderen Methode möglich ist; dabei bietet das Verfahren eine Sicherheit, welche jeden Zweifel beseitigt, und liefert Resultate in Secunden, die sonst, wenn überhaupt erreichbar, doch nur in Stunden oder Tagen zu erhalten waren.

Anhang zum ersten Abschnitt.

§. 18.

Apparate und Geräthschaften.

Da es Vielen, welche sich mit chemischen Analysen zu beschäftigen anfangen, schwer fallen dürfte, bei der Auswahl der dazu nöthigen Apparate und Geräthschaften sogleich die zweckmässigsten von den minder geeigneten, die nothwendigen von den entbehrlichen zu unter-

scheiden, so füge ich hier ein Verzeichniss bei, welches die zur Ausführung einfacher Untersuchungen wirklich erforderlichen Apparate in kurzer Zusammenstellung enthält, wobei ich zugleich Gelegenheit nehme, auf Einiges aufmerksam zu machen, was beim Einkauf oder der Anfertigung derselben besonders ins Auge zu fassen ist.

1. Eine Bunsen'sche Gaslampe mit Kranz, Schornstein und Einsatzröhre zur Herstellung der zum Löthrohrblasen geeigneten Flamme sammt Stativ (§. 16, Fig. 17, 18 und 22).

   Steht kein Leuchtgas zu Gebote, so benutzt man statt der Gaslampe eine Berzelius'sche Weingeistlampe (§. 16, Fig. 14) und eine gläserne Weingeistlampe (§. 16, Fig. 16).
2. Ein Löthrohr (vergl. §. 15).
3. Ein Platintiegel. Man wähle einen von etwa 15 ccm Inhalt, dessen Deckel die Form eines flachen Schälchens hat und der im Verhältniss zur Breite nicht zu tief ist.
4. Platinblech. Man nimmt es nicht zu dünn, möglichst glatt und blank, von etwa 40 mm Länge und 25 mm Breite.
5. Platindraht (vergl. S. 25 und 32). Mit drei stärkeren und drei feineren Drähten hat man für den Anfang genug. Sie werden zweckmässig in einem Glase mit Wasser aufbewahrt. Man hat sie alsdann immer rein, da die meisten Perlen bei längerer Berührung mit dem Wasser aufweichen und sich lösen.
6. Ein Gestell mit 12 Probecylindern. Diese seien 16 bis 18 cm lang und 1 bis 2 cm weit. Alle müssen aus dünnem weissem Glase gefertigt und so gut abgekühlt sein, dass sie nicht springen, wenn siedendes Wasser eingegossen wird. Sie müssen ferner

Fig. 30.



einen etwas umgebogenen, ganz runden Rand und keine Schnauze haben, da solche Ausgüsse gar keinen Nutzen gewähren und ein festes Zustopfen sowie gründliches Schütteln sehr erschweren. — Eine zweckmässige Form des Gestelles zeigt Fig. 30. Die Zapfen

der oberen Etage tragen die ausgespülten Röhrchen. Diese können so gut abtropfen und man hat sie immer hübsch trocken.

7. Einige Bechergläser und kleinere Kochflaschen, ziemlich dünn im Glas und gut abgekühlt.
8. Einige Porzellanschälchen und verschiedene kleine Porzellantiegel. Die aus der königlichen Porzellanfabrik in Berlin lassen, was geeignete Form und Dauerhaftigkeit betrifft, nichts zu wünschen übrig. — Auch die von Meissen und Nymphenburg sind recht gut.
9. Einige Glastrichter von verschiedener Grösse. Sie müssen in einem Winkel von 60° geneigt sein und nicht allmählich in die Röhre verlaufen, sondern in einem bestimmten Winkel in dieselbe übergehen.
10. Eine Spritzflasche (siehe oben §. 7). Sie halte etwa 300 bis 400 ccm.
11. Einige Glasstäbchen und verschiedene Glasröhren. Letztere werden über der Gaslampe oder der Berzelius'schen Weingeistlampe gebogen, ausgezogen u. s. w., erstere an den Enden rund geschmolzen.
12. Eine Auswahl Uhrgläser.
13. Eine kleine Reibschale von Achat.
14. Eine 10 bis 12 cm lange Pincette von Stahl oder Messing.
15. Ein hölzernes Filtrirgestell (§. 5).
16. Ein Dreifuss von dünnem Eisen zum Aufsetzen der Schalen etc., welche man über der kleinen Weingeist- oder Gaslampe erhitzen will.
17. Ein Netzblech, Drahtnetze oder Asbestpappe (§. 16).
18. Ein Dreieck von Platindraht (§. 16, Fig. 15).
19. Die §. 17 genannten gefärbten Gläser, namentlich ein blaues und grünes.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 19.

Bei Zerlegung und Vereinigung von Körpern können, wie bekannt, mannigfache Erscheinungen eintreten. Bald ändert eine Flüssigkeit ihre Farbe, bald entsteht ein Niederschlag, bald ein Aufbrausen, bald eine Verpuffung u. s. w. — Sind nun solche Erscheinungen sehr auffallend und begleiten sie nur das Aufeinanderwirken zweier bestimmter Körper, so ist es klar, dass man durch den einen dieser Körper immer die Gegenwart des anderen darthun kann. Wenn man z. B. weiss, dass beim Zusammenkommen von Baryt mit Schwefelsäure ein weisser Niederschlag von ganz bestimmten Eigenschaften entsteht, so ist es begreiflich, dass, wenn man durch Zusatz von Barytlösung zu irgend einer Flüssigkeit einen Niederschlag von demselben Verhalten bekommt, der Schluss nahe liegt, diese Flüssigkeit enthalte Schwefelsäure.

Die Körper nun, welche die Gegenwart anderer durch irgend auffallende Erscheinungen anzeigen, nennt man, in Betracht ihrer wechselseitigen Einwirkung, gegenwirkende Mittel, Reagentien.

Je nach dem Zwecke, den man durch die Anwendung der Reagentien erreicht, unterscheidet man allgemeine und besondere Reagentien. Unter den ersteren versteht man diejenigen, welche dazu dienen, die Classe oder Gruppe auszumitteln, zu welcher der zu untersuchende Körper zu rechnen ist, besondere aber nennt man solche, welche uns auf einzelne bestimmte Körper hinweisen. Dass die Grenze zwischen diesen beiden Abtheilungen durchaus nicht scharf gezogen werden kann, und dass ein und derselbe Körper öfters sowohl als allgemeines wie als besonderes Reagens in Anwendung kommt, thut dieser Eintheilung keinen wesentlichen Eintrag; sie soll ja nur darauf hinführen, dass wir uns über die Absicht, in welcher wir mit einem Reagens operiren, ob also eine Gruppe oder ein einzelner Körper charakterisirt werden soll, jedesmal deutliche Rechenschaft geben.

Während nun der Werth der allgemeinen Reagentien namentlich dadurch bedingt ist, dass sie Körpergruppen scharf charakterisiren und dass sie häufig auch die vollständige Trennung der zu einer Gruppe gehörenden Körper von denen ermöglichen, welche Glieder einer anderen Gruppe sind, hat man bei den besonderen Reagentien darauf zu achten, ob sie charakteristisch oder ob sie empfindlich sind. Charakteristisch ist ein Reagens, wenn die Veränderung, die es bei Gegenwart des Körpers, zu dessen Entdeckung es dienen soll, her-

vorbringt, so ausgezeichnet ist, dass sie keinen Fehlschluss zulässt. Eisen ist also ein charakteristisches Reagens für Kupfer, Zinnchlorür für Quecksilber, weil die dadurch hervorgebrachten Erscheinungen, die Ausscheidung des metallischen Kupfers und der Quecksilberkügelchen, keine Verwechselung möglich machen. Empfindlich ist ein Reagens, wenn seine Wirkung noch deutlich ist, auch wenn nur eine höchst geringe Menge des zu ermittelnden Körpers zugegen ist, z. B. Stärkemehl auf Jod.

Sehr viele Reagentien sind zugleich charakteristisch und empfindlich, z. B. Goldchlorid auf Zinnoxydul, Ferrocyankalium auf Eisenoxyd und Kupferoxyd u. s. w.

Dass die Reagentien, wenn ihre Aussagen zuverlässig sein sollen, in der Regel unbedingt chemisch rein sein müssen, das heisst, dass ausser den Bestandtheilen, welche wir als ihre wesentlichen kennen, keine uns unbekannten Körper darin enthalten sein dürfen, bedarf kaum der Erwähnung. Es geht daraus die Regel hervor, dass man ein Reagens, sei es, dass man es selbst dargestellt, sei es, dass man es käuflich bezogen habe, einer sorgfältigen Prüfung unterwerfen muss, bevor man sich seiner zur Untersuchung bedient. So leicht nun auch die Nothwendigkeit der Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit eingesehen wird, so häufig wird dieselbe zum grossen Nachtheil der Resultate unterlassen. Wie oft wird z. B. Thonerde gefunden, weil die Kali- oder Natronlauge solche enthält, — Eisen, weil der Salmiak eisenhaltig ist u. s. w. — Dass bei der nachfolgenden Anleitung zur Prüfung der Reagentien auf ihre Reinheit nur auf die Stoffe Rücksicht genommen werden konnte, mit welchen sie in Folge ihrer Bereitungsart leicht verunreinigt sind, nicht aber auf ganz zufällige Verunreinigungen, versteht sich von selbst.

Das Verfehlen des gehörigen Maasses, der richtigen Quantität beim Zusatz eines Reagens zu einem zu prüfenden Körper ist eine der gewöhnlichsten Fehlerquellen bei qualitativen Analysen. Ausdrücke, wie ein Zusatz im Ueberschuss, Uebersättigen u. a. m., verleiten den Anfänger oft zu der Meinung, man könne von dem Reagens gar nicht zu viel zusetzen, und damit sie nur keine zu geringe Menge nehmen, giessen Manche, um einige Tropfen einer alkalischen Flüssigkeit zu übersättigen, ein Proberöhrchen voll Säure zu, während doch jeder Tropfen der Säure, welcher zugesetzt wird, nachdem einmal der Neutralitätspunkt erreicht ist, schon als ein Säureüberschuss angesehen werden muss. Ebenso wie nun ein zu reichlicher, so muss auch ein zu geringer Zusatz vermieden werden, indem bei unzureichender Menge eines Reagens oft ganz andere Erscheinungen eintreten, als bei einem Ueberschuss desselben. So wird z. B. Quecksilberchlorid von wenig Schwefelwasserstoff weiss, von überschüssigem aber schwarz gefällt. Als Erfahrungssatz jedoch kann aufgestellt werden, dass sich Anfänger ihre Arbeiten gewöhnlich dadurch erschweren und unsicher machen, dass

sie zu reichliche Mengen von den Reagentien zusetzen. Ein Grund, warum dadurch die Untersuchung an Sicherheit verliert, liegt am Tage, wenn man sich erinnert, dass die durch Reagentien bewirkten Veränderungen alle nur bis zu einer gewissen Grenze bemerkbar sind, dass sie also um so weniger ins Auge fallen, um so leichter übersehen werden, je mehr man sich dieser Grenze durch Verdünnung der Flüssigkeit nähert, — andere Gründe liegen oft darin, dass grosse Reagentienüberschüsse auflösend oder verändernd auf die Körper wirken, welche man als Niederschläge abscheiden oder an Färbungen erkennen will, so dass man durch Anwendung zu grosser Reagentienüberschüsse das Eintreten von Erscheinungen öfters ganz verhindert, welche bei Zusatz einer geeigneten Quantität ohne Schwierigkeit eingetreten sein würden.

In Betreff der Vermeidung dieser besprochenen Fehlerquellen lassen sich durchaus keine besonderen Gesetze aufstellen, wohl aber ein allgemeines, und dieses reicht auch hin, in allen, wenigstens in den meisten Fällen stets das richtige Maass zu treffen. Es besteht einfach darin, dass man jedesmal vor dem Zusatz eines Reagens klar überdenkt, in welcher Absicht man es anwendet, welche Erscheinung man dadurch hervorrufen will, und welche Folgen der Zusatz eines Ueberschusses hat.

Je nachdem man den zum Einwirken der Reagentien nothwendigen flüssigen Zustand durch Hitze oder durch nasse Lösungsmittel herstellt, unterscheidet man Reagentien auf trocknem und Reagentien auf nassem Wege. Der Uebersicht wegen bringen wir diese Hauptgruppen in folgende Unterabtheilungen:

A. Reagentien auf nassem Wege.
- I. Einfache Lösungsmittel.
- II. Säuren und Halogene.
  - a. Sauerstoffsäuren.
  - b. Wasserstoffsäuren und Halogene.
  - c. Sulfosäuren.
- III. Basen und Metalle.
  - a. Sauerstoffbasen.
  - b. Sulfobasen.
- IV. Salze.
  - a. Der Alkalien.
  - b. Der alkalischen Erden.
  - c. Der Oxyde der Schwermetalle.
- V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

B. Reagentien auf trocknem Wege.
- I. Aufschliessungs- und Schmelzmittel.
- II. Löthrohrreagentien.

Die häufiger gebrauchten und wichtigeren Reagentien bespreche ich in diesem zweiten Abschnitte, die nur in ganz vereinzelten Fällen zur Anwendung kommenden aber an den betreffenden Stellen des Buches in Anmerkungen.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Einfache Lösungsmittel.

Dieselben sind dadurch charakterisirt, dass sie mit den Substanzen, welche sie lösen, eigentliche chemische Verbindungen nicht eingehen. Sie lösen daher bis zu einer gewissen Grenze, dem Sättigungspunkt, beliebige Mengen, — der Sättigungspunkt ist abhängig von der Temperatur, — die wesentlichen Eigenschaften der gelösten Substanzen (Geschmack, Reaction, Farbe, Wirkung etc.) werden durch das Lösungsmittel nicht vernichtet (vergl. §. 2).

§. 20.

1. **Wasser**, HO, — *[H_2O]*.

Bereitung. Man destillirt Brunnenwasser aus einer kupfernen Blase mit Helm und Kühlrohr von reinem Zinn (weniger gut aus einer Glasretorte) und lässt ein Viertheil desselben zurück. Soll das destillirte Wasser völlig frei von Kohlensäure und kohlensaurem Ammon sein, so verwirft man die zuerst übergehenden Portionen. — In grösseren chemischen und in den meisten pharmaceutischen Laboratorien liefern die zum Trocknen, Erhitzen, Kochen etc. dienenden Dampfapparate das destillirte Wasser. — Im Freien aufgefangenes Regenwasser kann das destillirte Wasser in manchen Fällen ersetzen*).

Prüfung. Es muss farblos, geruchlos und geschmacklos sein, darf, in einem Platingefässe verdampft, nicht den mindesten Rückstand lassen. Schwefelammonium darf es nicht verändern (Kupfer, Blei, Eisen), Barytwasser nicht trüben (Kohlensäure). Es darf ferner, auch bei längerer Einwirkung, nicht getrübt werden durch oxalsaures Ammon (Kalk), Chlorbaryum unter Zusatz von etwas Salzsäure (schwefelsaure Salze), salpetersaures Silberoxyd unter Zusatz von etwas Salpetersäure (Chlormetalle). Mit Jodkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefelsäure versetzt, darf es bei kurzem Stehen keine Blaufärbung zeigen

---

*) In Betreff der Darstellung eines auch von organischen Materien absolut freien Wassers vergl. Stas, Zeitschr. für analyt. Chem. 6. 417.

(salpetrige Säure) und mit einer alkalischen Lösung von Kalium-Quecksilber-Jodid (Nessler'schem Reagens) keine Gelbfärbung liefern (Ammoniak).

Anwendung. Das Wasser*) dient uns als einfaches Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern. Es befindet sich am besten in der Spritzflasche (Fig. 3 auf Seite 13), damit man es jeden Augenblick je nach Bedarf in dickerem oder dünnerem Strahl zur Hand hat. — Specielle Anwendung findet das Wasser zur Zerlegung einiger neutralen Metallsalze, insbesondere der Wismuthsalze und des Chlorantimons. Das Wasser vereinigt sich dabei mit einem Theile der Säure, während der Rest derselben in dem sich abscheidenden basischen Salze enthalten ist.

§. 21.

2. Alkohol, $C_4H_6O_2$, — *[C_2H_6O].*

Bereitung. Man braucht bei Analysen erstens einen Weingeist von 0,83 bis 0,834 specif. Gewicht bei 15,5° C. gleich 91 bis 90 Volumprocenten, den Spiritus Vini rectificatissimus der Apotheken, und zweitens absoluten Alkohol. Den letzteren stellt man am bequemsten dar, indem man in einem Destillirgefässe 1 Thl. geschmolzenes Chlorcalcium mit 2 Thln. käuflichem Spiritus von etwa 96 Volumprocenten 2 bis 3 Tage lang bis zu erfolgter Auflösung digerirt, dann langsam und fractionirt destillirt. So lange das Destillat ein geringeres specif. Gewicht als 0,8037 (entsprechend 98 Volumprocent) zeigt, kann es als absoluter Alkohol gelten; die späteren Portionen werden gesondert aufgefangen.

Prüfung. Er muss farblos sein, sich auf dem Wasserbade vollständig verflüchtigen, darf, zwischen den Händen gerieben, keinen Fuselölgeruch hinterlassen und feuchtes Lackmuspapier, blaues wie rothes, nicht verändern. Angezündet muss er mit schwach bläulicher, wenig sichtbarer Flamme verbrennen.

Anwendung. Der Alkohol dient: a) zur Trennung darin löslicher Körper von solchen, welche sich darin nicht lösen, z. B. des Chlorstrontiums von Chlorbaryum, — b) zur Ausfällung mancher Körper, welche in wässerigem Weingeist unlöslich sind, aus ihrer Lösung in Wasser, z. B. des Gypses, des äpfelsauren Kalkes, — c) zur Erzeugung von Aetherarten, z. B. des durch seinen Geruch charakterisirten Essigäthers, — d) zur Reduction einiger Hyperoxyde und Metallsäuren, meist unter Mitwirkung von Säure, so des Bleihyperoxydes, der Chromsäure etc., — e) zur Erkennung einiger Substanzen, welche die Flamme darüber angezündeten Weingeistes eigenthümlich färben, namentlich der Borsäure, des Strontians, des Kalis, Natrons und Lithions.

*) Da wir uns bei chemischen Untersuchungen nur des destillirten Wassers bedienen können, so sei hierbei erklärt, dass in dem ganzen Buche unter Wasser stets destillirtes Wasser zu verstehen ist.

§. 22.

3. **Aether,** C_4H_5O, — [$C_4H_{10}O$].

4. **Chloroform,** C_2HCl_3, — [$CHCl_3$].

5. **Schwefelkohlenstoff,** CS_2, — [CS_2].

Diese Lösungsmittel finden bei der qualitativen Analyse unorganischer Körper eine beschränkte Anwendung; sie werden nämlich fast nur zur Erkennung und Abscheidung von Brom und Jod benutzt. Chloroform und Schwefelkohlenstoff sind in dieser Beziehung dem Aether vorzuziehen. Der letztere dient auch zur Erkennung der Chromsäure mittelst Wasserstoffhyperoxydes.

Diese Präparate werden weit besser im Grossen als im Kleinen dargestellt und daher am besten käuflich bezogen.

Prüfung. Der Aether muss farblos sein, ein specif. Gewicht von 0,720 bis 0,725 bei 17,5° C. haben und etwa 12 Thle. Wasser zur Lösung erfordern. Die Lösung darf Reagenspapiere nicht verändern. Auf einem Uhrglase muss der Aether schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell und vollständig verdunsten. — Das Chloroform muss wasserhell und von 1,490 bis 1,493 specif. Gew. bei 15° C. sein. Mit 2 Vol. Wasser geschüttelt, darf sein Volum sich nicht merklich verringern. Das Wasser darf dabei keine saure Reaction annehmen und sich mit einer Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd nicht trüben. Auf einem Uhrglase muss das Chloroform sich leicht und vollständig schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigen. — Der Schwefelkohlenstoff sei farblos, ohne Wirkung auf kohlensaures Bleioxyd und feuchtes blaues Lackmuspapier, schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht und vollständig flüchtig.

II. Säuren und Halogene.

§. 23.

Die Säuren, wenigstens die von ausgesprochenem Charakter, sind in Wasser löslich. Die Lösungen schmecken sauer und röthen Lackmus. Die Säuren zerfallen in Sauerstoffsäuren, Sulfosäuren und Wasserstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren, in der Regel aus der Verbindung eines nichtmetallischen Elementes mit Sauerstoff hervorgehend, vereinigen sich — im Sinne der dualistisch-chemischen Anschauungen — mit Wasser in festen Verhältnissen zu Säurehydraten. Diese letzteren sind es, mit denen man meistens zu thun hat, sie sind in den wässerigen Lösungen der Säuren enthalten, sie bezeichnet man gewöhnlich mit dem Namen der freien Säure, weil das Hinzutreten des Wassers die sauren Eigen-

schaften nicht aufhebt. Wirken sie auf Metalloxyde, so tritt das Oxyd an die Stelle des Hydratwassers und es entsteht ein Sauerstoffsalz: $HO,SO_3 + KO = KO,SO_3 + HO$. Gehen solche Salze aus der Vereinigung der Säure mit einer starken Base hervor, so reagiren die Salze (vorausgesetzt, dass auch die Säure eine starke war) neutral, — war dagegen die Base eine schwächere, z. B. das Oxyd eines Schwermetalls, so reagiren sie in der Regel sauer, heissen aber nichtsdestoweniger dann neutrale Salze, wenn der Sauerstoff der Base zu dem Sauerstoff der Säure in demselben Verhältnisse steht, welches man bei erkennbar neutralen Salzen derselben Säure beobachtet, d. h. wenn es der Sättigungscapacität der Säure entspricht. Das schwefelsaure Kali — KO,SO_3 — reagirt neutral, der Kupfervitriol — $CuO,SO_3 + 5$ aq. — sauer; letzterer heisst aber doch neutrales schwefelsaures Kupferoxyd, weil der Sauerstoff des Kupferoxyds zu dem der Schwefelsäure in dem Verhältnisse 1 : 3 steht, d. h. in demselben, in welchem auch der Sauerstoff des Kalis zu dem der Schwefelsäure in dem erkennbar neutralen schwefelsauren Kali steht.

Nach den neueren chemischen Anschauungen heissen nicht die Säureanhydride Säuren, sondern die Verbindungen, welche die dualistische Chemie als Säurehydrate bezeichnet, und die Salzbildung erfolgt durch Ersatz der Wasserstoffatome durch Metallatome *[$H_2SO_4 + Zn = ZnSO_4 + 2H$]*.

Die Wasserstoffsäuren gehen aus der Vereinigung der Halogene mit Wasserstoff hervor. Die meisten zeigen den Charakter der Säuren in hervortretendem Grade. Sie neutralisiren Sauerstoffbasen; hierbei entstehen Haloidsalze und Wasser: $HCl + NaO = NaCl + HO$, — *[$2HCl + Na_2O = 2NaCl + H_2O$]*. — $3HCl + Fe_2O_3 = Fe_2Cl_3 + 3HO$, — *[$6HCl + Fe_2O_3 = Fe_2Cl_6 + 3H_2O$]*. Die Haloidsalze, welche aus dem Einwirken starker Wasserstoffsäuren auf starke Basen hervorgehen, reagiren neutral, während die Lösungen derer sauer reagiren, welche aus der Einwirkung starker Wasserstoffsäuren auf schwache Basen (z. B. Thonerde oder Eisenoxyd) hervorgegangen sind.

Die Sulfosäuren gehen häufiger aus der Vereinigung metallischer als nichtmetallischer Elemente mit Schwefel hervor; sie vereinigen sich — im Sinne der dualistischen Chemie — mit Sulfobasen zu Sulfosalzen: $AsS_5 + 3NaS = 3NaS,AsS_5$.

Die Sulfosäuren sind somit Analoga der Sauerstoffsäuren und die Betrachtungsweisen, welche die dualistische Chemie und die neuere Chemie denselben angedeihen lassen, weichen in derselben Weise von einander ab, welche bei den Sauerstoffsäuren besprochen wurde.

Da die Sulfosäuren schwache Säuren sind, reagiren die in Wasser löslichen Sulfosalze alle alkalisch.

a. Sauerstoffsäuren.

§. 24.

1. Schwefelsäure, HO,SO_3, — *[H_2SO_4].*

Man gebraucht

a. Concentrirte käufliche, sogenannte englische, Schwefelsäure,

b. Concentrirte reine Schwefelsäure.

Zur Darstellung chemisch reiner Schwefelsäure aus gewöhnlicher Schwefelsäure empfehle ich folgende Methoden, bemerke jedoch zuvor, dass reine Schwefelsäure jetzt so leicht aus mit Platinapparaten arbeitenden chemischen Fabriken bezogen werden kann, dass in chemischen Laboratorien thätige Chemiker nur ausnahmsweise in die Lage kommen werden, sich dies Präparat selbst darzustellen, zumal die Bereitung aus Glasretorten unangenehm und nicht ganz gefahrlos ist.

α. Man erhitzt, um zunächst die meist in geringer Menge anwesenden Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu zerstören, 1000 g englische Schwefelsäure nach Zusatz von 3 g schwefelsauren Ammons in einer Porzellanschale, bis reichliche Schwefelsäuredämpfe zu entweichen anfangen. Nach einigem Abkühlen setzt man 4 bis 5 g gröblich gepulverten Braunstein zu und erhitzt damit unter Umrühren zum Sieden (Blondlot), um etwa anwesende arsenige Säure in Arsensäure überzuführen. Nach dem Erkalten giesst man die Säure mittelst eines langen Trichterrohres in den Bauch einer beschlagenen Glasretorte von dem Bodensatze ab. Die Retorte werde dadurch nur halb gefüllt; man erhitzt sie direct über Kohlen. Um alles Stossen zu vermeiden, stellt man die Retorte zweckmässig auf einen umgekehrten Tiegeldeckel, auf dass ihr Bauch mehr von den Seiten als von unten erhitzt wird. Der Hals der Retorte muss so weit in die Vorlage reichen, dass die abdestillirende Säure direct in den Bauch tröpfelt. Abkühlung der Vorlage durch Wasser ist unnöthig und gefährlich. Um die directe Berührung des Kolbens mit dem heissen Retortenhalse zu verhindern, umkleidet man diesen an der betreffenden Stelle mit etwas langfaserigem Asbest. — Wenn etwa 10 bis 15 g übergegangen sind, wechselt man die Vorlage und destillirt $^3/_4$ des Retorteninhaltes ab. Die Methode beruht auf der von Bussy und Buignet ermittelten Thatsache, dass eine Schwefelsäure, welche Arsen als Arsensäure enthält, ein arsenfreies Destillat liefert.

β. Eine andere, ebenfalls gute Methode besteht darin, dass man zu 4 Thln. Wasser 1 Thl. englische Schwefelsäure giesst und unter Erhitzen der Flüssigkeit auf 70° C. längere Zeit Schwefelwasserstoff in langsamem Strome einleitet. Man lässt alsdann mehrere Tage

ruhig stehen, giesst die klare Flüssigkeit von dem aus Schwefel, Schwefelblei und Schwefelarsen bestehenden Niederschlag ab und erhitzt in einer tubulirten Retorte mit schräg aufwärts gerichtetem Halse und offenem Tubulus, bis mit den Wasserdämpfen Schwefelsäuredämpfe entweichen. Die so gereinigte Säure ist zu vielen Verwendungen geradezu geeignet; soll dieselbe auch frei sein von allen nichtflüchtigen Substanzen, so destillirt man sie aus einer beschlagenen Retorte, wie in α angegeben. Sobald die Tropfen im Retortenhalse ölig werden, wechselt man die Vorlage und bewahrt die von jetzt an übergehende concentrirte Säure gesondert auf.

c. Verdünnte Schwefelsäure. Dieselbe wird bereitet, indem man zu 5 Thln. Wasser, welches sich in einer Blei- oder Porzellanschale befindet, allmählich und unter Umrühren 1 Thl. reine concentrirte Schwefelsäure setzt.

Prüfung. Chemisch reine Schwefelsäure muss farblos sein, sie darf, in einem Proberöhrchen mit farbloser Eisenvitriollösung übergossen, sich an der Berührungsschicht nicht braun färben (Salpetersäure, Untersalpetersäure, salpetrige Säure), — darf, mit 20 Thln. Wasser verdünnt, mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung nicht bläuen (salpetrige Säure, Untersalpetersäure), — muss mit reinem Zink und Wasser Wasserstoffgas liefern, welches beim Durchleiten durch eine glühende Röhre keinen Anflug von Arsen gibt, — muss, in einem Platingefässe erhitzt, sich vollständig verflüchtigen und mit 4 bis 5 Thln. Weingeist vermischt vollkommen klar bleiben (Bleioxyd, Eisenoxyd, Kalk). — Einen geringen Bleigehalt entdeckt man übrigens am leichtesten, indem man auf die — in einem Proberöhrchen befindliche — Schwefelsäure etwas Salzsäure giesst. Entsteht an der Berührungsstelle eine Trübung (Chlorblei), so ist Blei vorhanden. — Einen Gehalt an schwefliger Säure entdeckt man leicht durch den Geruch, nachdem man die Säure in halbgefüllter Flasche geschüttelt hat und einen Gehalt an seleniger Säure durch Ausscheidung eines rothen Selenniederschlages bei Zusatz von schwefliger Säure und Salzsäure.

Anwendung. Da die Schwefelsäure zu den meisten Basen grössere Verwandtschaft hat, als beinahe alle übrigen Säuren, so bedient man sich ihrer besonders zum Freimachen und Austreiben anderer Säuren, namentlich der Phosphorsäure, Borsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure. — Auf die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser gründet sich die Zersetzung mehrerer Körper, welche ohne Wasser nicht bestehen können (z. B. die der Oxalsäure), wenn sie mit concentrirter Schwefelsäure zusammenkommen. Die freiwerdenden Zersetzungsproducte lassen alsdann auf den zersetzten Körper schliessen. — Die Schwefelsäure ist ausserdem zur Entwickelung mehrerer Gase, besonders des Wasserstoffgases und Schwefelwasserstoffs, in

häufigem Gebrauch. — Zur Entdeckung und Fällung des Baryts, Strontians und Bleies findet sie endlich specielle Anwendung. Welche Art Schwefelsäure, ob reine oder gewöhnliche käufliche, ob concentrirte oder verdünnte anzuwenden ist, lehrt die Betrachtung der Umstände in jedem einzelnen Falle; es wird übrigens in der Regel unten mitgetheilt werden. Bei Anwendung gewöhnlicher englischer Schwefelsäure darf man nie ausser Acht lassen, dass dieselbe gegenwärtig, d. h. seit die zu ihrer Darstellung benutzte schweflige Säure nicht mehr aus Schwefel, sondern aus oft sehr arsenreichen Schwefelkiesen dargestellt wird, in der Regel durch die Säuren des Arsens sehr stark verunreinigt ist. Solche arsenhaltige Schwefelsäure kann zu feineren analytischen Zwecken nicht verwendet werden und eignet sich namentlich auch gar nicht zur Entwickelung von Wasserstoffgas, denn bei ihrer Einwirkung auf Zink bei Wasserzusatz mischt sich dem Wasserstoff Arsenwasserstoff bei.

§. 25.

2. Salpetersäure, HO,NO_5, — $[HNO_3]$.

Bereitung. a. Man erhitzt in einer Glasretorte käufliche, möglichst chlorfreie Salpetersäure von mindestens 1,31 specif. Gewicht (bei schwächerer Säure ist das Verfahren nicht anwendbar) unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kali zum Sieden, fängt das Destillat in einer abzukühlenden Vorlage auf und prüft von Zeit zu Zeit, ob es eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd noch fällt oder trübt. Sobald dies nicht mehr der Fall, wechselt man die Vorlage und destillirt, bis in der Retorte sich nur noch ein kleiner Rest befindet. Das Destillat verdünnt man bis zu einem specif. Gewicht von 1,2.

b. Man verdünnt rohe käufliche Salpetersäure von etwa 1,38 specif. Gewicht mit $^2/_5$ ihres Gewichtes Wasser, fügt so lange eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd hinzu, bis kein Niederschlag von Chlorsilber mehr entsteht, dann noch einen geringen weiteren Ueberschuss von Silberlösung, lässt absitzen, giesst die vollkommen klare Säure in eine Retorte oder einen Kolben mit eingeschliffenem Helm, bringt etwas chlorfreien Salpeter hinzu und destillirt, unter guter Abkühlung der Dämpfe, bis auf einen kleinen Rest über. Das Destillat verdünnt man alsdann, wenn nöthig, wie in a. angegeben.

Prüfung. Die Salpetersäure muss farblos sein und darf, auf einem Platinblech verdampft, keinen Rückstand lassen. Salpetersaures Silberoxyd und salpetersaurer Baryt dürfen die mit 3 Thln. Wasser verdünnte Säure nicht trüben. Zu genauerer Prüfung auf Schwefelsäure und zur Prüfung auf Jodsäure verdampft man eine etwas grössere Menge Salpetersäure in einer Porzellanschale bis auf einen kleinen Rest, nimmt diesen mit Wasser auf und prüft, ob eine Probe dieser Lösung durch salpetersauren Baryt getrübt wird, den Rest der Lösung

versetzt man mit etwas Schwefelkohlenstoff, fügt eine sehr geringe Menge Schwefelwasserstoffwasser oder wässerige schweflige Säure zu, schüttelt und beobachtet, ob sich der Schwefelkohlenstoff rothviolett färbt. — Niedrigere Sauerstoffstufen des Stickstoffs erkennt man daran, dass die mit 5 Thln. Wasser verdünnte Salpetersäure mit Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung sofort bläut. — Auf etwaigen Gehalt an Silber prüft man durch Zusatz von etwas Salzsäure zu der verdünnten Säure.

Anwendung. Die Salpetersäure dient erstlich als chemisches Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Schwefelverbindungen, Sauerstoffsalze u. s. w. Ihre Wirkung beruht bei den Metallen und Schwefelmetallen auf Oxydation dieser Körper auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Säure und auf nachheriger Auflösung der gebildeten Oxyde zu salpetersauren Salzen. Die meisten Oxyde werden von verdünnter Salpetersäure geradezu als salpetersaure Salze gelöst, ebenso die meisten in Wasser unlöslichen Salze mit schwächeren Säuren, indem bei den letzteren die Salpetersäure die schwächere Säure austreibt. — Salze mit löslichen, nicht flüchtigen Säuren löst sie ebenfalls, z. B. phosphorsauren Kalk, unter Bildung von salpetersaurem und saurem phosphorsaurem Kalk. — Die Salpetersäure dient ferner als Oxydationsmittel, z. B. zur Ueberführung des Eisenoxyduls in Oxyd, des Zinns in Zinnoxyd etc.

§. 26.

3. **Essigsäure,** $HO, C_4H_3O_3 = HO, \bar{A}$, — $[C_2H_4O_2]$.

Da man bei der qualitativen Analyse niemals eine sehr starke Essigsäure nöthig hat, so genügt die unter den Namen *Acidum aceticum dilutum* oder *Acetum concentratum* im Handel vorkommende, durch Destillation von reinem essigsaurem Natron mit Schwefelsäurehydrat unter Zusatz von etwas Wasser erhaltene Säure von 1,040 specif. Gewicht, entsprechend einem Gehalte von 29 Proc. Essigsäurehydrat.

Prüfung. Die Säure darf beim Verdampfen keinen Rückstand lassen und — nach dem Sättigen mit kohlensaurem Natron — nicht brenzlich riechen. — Schwefelwasserstoff, Silber- und Barytlösung dürfen die verdünnte Säure nicht färben oder trüben, ebensowenig Schwefelammonium nach Neutralisation der Säure durch Ammon. Indigolösung darf beim Erhitzen mit der Säure nicht entfärbt werden. — Empyreumatische Stoffe entdeckt man am sichersten, wenn man die Essigsäure mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von übermangansaurem Kali schwach roth färbt. Ist die Essigsäure frei von Empyreuma, so tritt im Laufe von 10 Minuten keine Entfärbung ein.

Erweist sich die Säure nicht als rein, so rectificirt man sie in einer Glasretorte unter Zusatz von etwas essigsaurem Natron, enthielt sie schweflige Säure (wird sie durch Schwefelwasserstoff weiss getrübt),

nach vorhergegangener Digestion mit etwas braunem Bleisuperoxyd oder fein gepulvertem Braunstein. Man destillirt nicht völlig zur Trockne.

Anwendung. Die Anwendung der Essigsäure bei der qualitativen Analyse gründet sich meistens darauf, dass sie ein ungleiches Lösungsvermögen für verschiedene Substanzen hat. So wird sie z. B. zur Unterscheidung des oxalsauren Kalkes vom phosphorsauren angewandt. — Die Essigsäure dient ferner zum Ansäuern von Flüssigkeiten, wenn Mineralsäuren vermieden werden sollen.

§. 27.

4. **Weinsteinsäure,** $2\,HO, C_8H_4O_{10} = 2\,HO, \overline{T}$, — $[C_4H_6O_6]$.

Die Weinsteinsäure kommt hinlänglich rein im Handel vor. Sie muss sich klar in Wasser lösen und die verdünnte Lösung soll durch Schwefelwasserstoff, durch oxalsaures Ammon wie durch Chlorbaryum nicht gefärbt, gefällt oder getrübt werden. — Die Weinsteinsäure wird am besten als Pulver vorräthig gehalten, da ihre Lösung sich bei längerem Aufbewahren unter Schimmelbildung zersetzt. Zum Gebrauch löst man sie in wenig Wasser durch Erwärmen auf.

Anwendung. Wird Weinsteinsäure einer Lösung von Eisenoxyd, Thonerde und verschiedenen anderen Metalloxyden zugesetzt und alsdann ein Alkali hinzugefügt, so werden die sonst fällbaren Oxyde nicht niedergeschlagen, weil sich durch Alkalien unzerlegbare weinsaure Doppelsalze bilden.

Es kann daher die Weinsteinsäure zur Trennung der genannten Metalle von Körpern, deren Fällung sie nicht verhindert, benutzt werden. — Die Weinsteinsäure bildet mit Kali, nicht aber mit Natron, ein schwer lösliches saures Salz. Sie ist daher ein vortreffliches Mittel, das Kali vom Natron zu unterscheiden. Besser noch als die freie Säure wendet man zu letzterem Zwecke das saure weinsteinsaure Natron an. Man bereitet dasselbe, indem man von zwei gleichen Theilen Weinsteinsäure den einen, nachdem man ihn in Wasser gelöst, mit kohlensaurem Natron neutralisirt, dann den anderen zufügt und die Lösung bis zum Krystallisationspunkte verdampft. Beim Gebrauch löst man 1 Thl. des Salzes in etwa 10 Thln. Wasser.

b. Wasserstoffsäuren und Halogene.

§. 28.

1. **Chlorwasserstoffsäure,** HCl, — $[HCl]$.

Bereitung. Man übergiesst in einer Retorte 4 Thle. Kochsalz mit einer erkalteten Mischung von 7 Thln. einer concentrirten Schwefel-

säure, welche weder Arsen noch Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs enthalten darf (vergl. §. 24) und 2 Thln. Wasser, richtet den Hals der Retorte etwas in die Höhe, erwärmt sie im Sandbade, so lange noch Gas übergeht, und leitet das sich entwickelnde mittelst einer zweischenkligen Röhre in einen beständig abzukühlenden Kolben, welcher 6 Thle. Wasser enthält. Die Röhre lässt man, um ein Zurücksteigen zu verhüten, nur etwa eine Linie in das vorgeschlagene Wasser tauchen. Nach beendigter Operation verdünnt man die erhaltene Säure mit Wasser bis zum specifischen Gewichte 1,11 bis 1,12. — Auch aus der gegenwärtig meist sehr arsenhaltigen rohen Salzsäure des Handels lässt sich reine Salzsäure bereiten. Man versetzt dieselbe zu dem Ende mit einer concentrirten Lösung von Zinnchlorür in roher Salzsäure und zwar in der Menge, dass nach 24 Stunden eine Probe der Salzsäure mit Quecksilberchlorid noch einen weissen Niederschlag gibt, ein Zeichen, dass Zinnchlorür im Ueberschuss vorhanden ist, lässt den entstandenen braunen, alles Arsen und etwas Zinn enthaltenden Niederschlag sich absetzen, trennt die Säure von dem Niederschlag durch Abgiessen und eventuell mittelst eines Asbestfilters, bringt sie in eine Retorte, gibt je nach der Menge der in der Salzsäure vorhandenen Schwefelsäure 1 bis 5 Proc. Chlornatrium zu und destillirt in eine ohne Lutum anzufügende Vorlage, in welcher auf 100 Thle. Salzsäure 60 Thle. Wasser vorgeschlagen sind, bis fast alle Säure übergegangen.

Prüfung. Die Salzsäure muss farblos sein und beim Verdampfen keinen Rückstand lassen. Färbt sie sich beim Abdampfen gelb, so enthält sie Eisenchlorid. Sie darf dünnen Jodkaliumkleister nicht bläuen (Chlor, oder auch Eisenchlorid), Indigblau nicht zerstören (Chlor) und durch Jodstärke schwach blaues Wasser nicht entfärben (schweflige Säure). Chlorbaryum darf in der stark verdünnten Säure keinen Niederschlag geben (Schwefelsäure). Kleine Spuren Schwefelsäure lassen sich jedoch auf diese Art nicht entdecken. Will man solche nachweisen, so muss man eine etwas grössere Menge Salzsäure im Wasserbad bis auf einen ganz kleinen Rest verdampfen, diesen in Wasser lösen und die so erhaltene Lösung mit Chlorbaryum prüfen. — Schwefelwasserstoff muss die verdünnte Säure unverändert lassen (arsenige Säure, möglichenfalls auch selenige Säure), ebenso Schwefelammonium nach vorhergegangener Neutralisation durch Ammon (Eisen, Thallium). Mit arsenfreiem Zink muss sie reines (arsenfreies) Wasserstoffgas entwickeln.

Anwendung. Die Salzsäure dient uns als Lösungsmittel für eine sehr grosse Anzahl von Körpern; — viele Metalle und Schwefelmetalle löst sie unter Entbindung von Wasserstoff, beziehungsweise Schwefelwasserstoff, zu Chlormetallen; — Oxyde und Hyperoxyde löst sie als Chloride auf, indem im letzten Falle meistens Chlor frei wird; — Salze mit unlöslichen oder flüchtigen Säuren verwandelt sie ebenfalls

in Chlormetalle unter Abscheidung der Säure, z. B. kohlensauren Kalk; — Salze mit nicht flüchtigen und löslichen Säuren löst sie scheinbar ohne Zersetzung, z. B. phosphorsauren Kalk. Bei Lösungen letzterer Art bildet sich ein Chlormetall und ein lösliches saures Salz der anderen Säure, z. B. bei dem phosphorsauren Kalk: Chlorcalcium und saurer phosphorsaurer Kalk. Bei Salzen solcher Säuren, welche keine löslichen sauren Salze mit den betreffenden Basen bilden, entstehen Chlormétalle, während die abgeschiedenen Säuren frei in Lösung bleiben (oxalsaurer Kalk). — Die Salzsäure findet ausserdem specielle Anwendung zur Entdeckung und Abscheidung des Silberoxyds, Quecksilberoxyduls und Bleies (siehe unten), wie auch zur Erkennung des Ammoniaks an der auf der Entstehung von Salmiak in der Luft beruhenden Nebelbildung.

§. 29.

2. Chlor, Cl, — *[Cl]* und Chlorwasser.

Bereitung. Man vermischt 18 Thle. grobes Kochsalz mit 15 Thln. fein gepulvertem gutem, auch von kohlensaurem Kalk freiem Braunstein und giesst auf das in einem Kolben befindliche Gemenge eine völlig erkaltete Mischung von 45 Thln. englischer Schwefelsäure und 21 Thln. Wasser. Nach dem Umschütteln beginnt sehr bald von selbst eine gleichmässige und anhaltende Entwickelung von Chlorgas. Sie kann, wenn sie abnimmt, durch gelindes Erhitzen sogleich wieder verstärkt werden. Diese Vorschrift von Wiggers kann ich bestens empfehlen. Das sich entwickelnde Gas leitet man erst durch einen etwas Wasser enthaltenden Kolben, sodann in eine mit kaltem Wasser gefüllte Flasche bis zur Sättigung. Kommt es darauf an, ein ganz bromfreies Chlorwasser zu erhalten, so wechselt man, nachdem etwa die Hälfte des Chlorgases ausgetrieben ist, das Waschfläschchen und leitet das nun kommende Gas in eine besondere mit Wasser gefüllte Flasche. Gilt es ein von Chlorwasserstoff völlig freies Chlorgas darzustellen, so leitet man dasselbe zunächst durch eine U-förmige Röhre, welche Braunsteinstückchen enthält. — Das Chlorwasser muss im Keller und gegen alles Licht geschützt aufbewahrt werden, da es sich ohne diese Vorsicht bald vollständig zersetzt, d. h. unter Sauerstoffentwickelung (von zersetztem Wasser herrührend) in verdünnte Salzsäure übergeht. Kleinere Vorräthe zum Gebrauche im Laboratorium hebt man am besten in einer Flasche auf, welche durch ein Futteral von Pappe vor dem Lichteinfluss bewahrt ist, oder auch in einer Flasche von schwarzem Glas.

Prüfung. Das Chlorwasser muss sehr stark nach Chlor riechen und sich, in einem Porzellanschälchen erhitzt, vollständig verflüchtigen. Es enthalte keine oder fast keine freie Salzsäure, es liefere somit, mit

etwas metallischem Quecksilber bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs geschüttelt, ein nicht oder nur schwach saures Filtrat. Schüttelt man Chlorwasser mit etwas Schwefelkohlenstoff und fein zertheiltem Zink, so darf sich der Schwefelkohlenstoff nicht — auch nicht vorübergehend — braunroth färben (Brom).

Anwendung. Das Chlor hat zu Wasserstoff wie zu den meisten Metallen grössere Verwandtschaft als das Jod und Brom. Wir haben daher an dem Chlorwasser ein Mittel, das Jod und Brom aus ihren Verbindungen auszutreiben. — Das Chlor dient ausserdem zur Vermittelung der Lösung von Metallen (Gold, Platin), zur Zersetzung von Schwefelmetallen, zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure, des Eisenoxyduls zu Eisenoxyd etc., sowie auch zur Zerstörung organischer Substanzen, indem es bei Gegenwart derselben vorhandenem Wasser seinen Wasserstoff entzieht, so dass der freiwerdende Sauerstoff sich mit den Pflanzenstoffen verbinden und eine Zersetzung derselben bewirken kann. Behufs dieser letzteren Anwendung entwickelt man am zweckmässigsten das Chlor erst in der Flüssigkeit, welche die organischen Substanzen enthält, indem man ihr Salzsäure zusetzt, sie erhitzt und alsdann chlorsaures Kali hinzufügt. — Es entsteht Chlorkalium, Wasser, freies Chlor und Unterchlorsäure, welche dem Chlor ähnlich wirkt.

§. 30.

3. Königswasser.

Bereitung. Man mischt einen Theil reiner Salpetersäure mit 3 bis 4 Thln. reiner Salzsäure.

Anwendung. Salpetersäure und Salzsäure zerlegen sich in der Art, dass freies Chlor, chlorsalpetrige Säure (Stickstoffoxychlorür, Nitroxylchlorür) und Wasser entstehen, $3\,HCl + HO,NO_5 = 2\,Cl + NO_2Cl + 4\,HO$, — $[3HCl + HNO_3 = 2Cl + NOCl + 2H_2O]$. Diese Zerlegung hört auf, wenn die Flüssigkeit mit dem Gase gesättigt ist; sie beginnt sogleich wieder, wenn dieser Sättigungszustand durch Erwärmen oder durch Bindung des Chlors aufhört. — Durch den Gehalt an freiem Chlor, sowie auch — jedoch in untergeordnetem Grade — an chlorsalpetriger Säure ist das Königswasser unser stärkstes Lösungsmittel für Metalle, diejenigen ausgenommen, welche mit Chlor unlösliche Verbindungen bilden. Seine Hauptanwendung ist die zur Lösung des Goldes und Platins, welche sowohl in Salzsäure als in Salpetersäure unlöslich sind, zur Zersetzung verschiedener Schwefelmetalle, z. B. des Zinnobers, Schwefelkieses u. s. w.

§. 31.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure, HFl, $SiFl_2$, — *[H_2Fl_2, $SiFl_4$].*

Bereitung. Man mengt innig 1¼ Thle. Glaspulver oder 1 Thl. gepulverten geglühten Feuerstein oder auch 1 Thl. Quarzsand, welcher durch Abschlämmen von allem Staub befreit und dann geglüht ist, mit 1 Thl. ganz trocknem Flussspathpulver*), übergiesst das Gemenge in einer Retorte, welche man zweckmässig mit einem Lehmbeschlag versieht, mit 6 Thln. concentrirter arsenfreier Schwefelsäure und mischt durch Umschwenken sorgfältig. Da die Mischung beim Erwärmen sich aufbläht, darf sie die Retorte anfangs nur zu ⅓ erfüllen. Der Hals der Retorte ist luftdicht mit einer kleinen tubulirten Vorlage verbunden und deren Tubulus mittelst eines kleinen Kautschukschlauches mit einer weiten, zweimal rechtwinklig gebogenen Glasröhre. Am abwärts gehenden Schenkel befestigt man mit Hülfe eines kurzen Kautschukschlauches einen Trichter und senkt diesen in ein 4 Thle. Wasser enthaltendes Becherglas. Die Entwickelung des Kieselfluorgases nimmt schon in der Kälte ihren Anfang, man befördert sie durch mässige Erwärmung der Retorte mittelst glühender Kohlen. Zuletzt steigert man die Hitze ziemlich stark. Jede Gasblase bewirkt im Wasser einen Niederschlag von Kieselsäurehydrat, während sich gleichzeitig Kieselfluorwasserstoffsäure bildet: $3\,SiFl_2 + 2\,HO = 2\,(HFl, SiFl_2) + SiO_2$, — *[$3\,SiFl_4 + 2\,H_2O = 2\,(H_2Fl_2, SiFl_4) + SiO_2$].* Durch das ausgeschiedene Kieselsäurehydrat wird die Flüssigkeit gallertartig, weshalb man eben die Röhre nicht geradezu in das Wasser eintauchen lassen darf, denn sie würde sich sonst bald verstopfen. Es bilden sich zuweilen, besonders gegen Ende der Operation, in der Kieselsäure-Gallerte förmliche Canäle, durch welche das Gas unzersetzt entweicht. Man verhindere dies durch Umrühren. Wenn die Gasentwickelung aufgehört hat, gibt man den gelatinösen Brei auf ein leinenes Tuch, drückt die Flüssigkeit durch, filtrirt sie alsdann und hebt sie zum Gebrauche auf. Die Kieselfluorwasserstoffsäure darf in der Lösung eines Strontiansalzes keinen Niederschlag (schwefelsauren Strontian) hervorbringen.

Anwendung. Die Kieselfluorwasserstoffsäure setzt sich mit Basen um, es bildet sich Wasser und es entstehen Kieselfluormetalle. Von diesen sind manche unlöslich, andere löslich; letztere können also durch dieses Reagens von ersteren unterschieden werden. Im Gange der Analyse findet es nur zur Erkennung und Abscheidung des Baryts Anwendung.

---

*) Enthält der Flussspath organische Substanzen oder Schwefelmetalle, so ist derselbe zuvor unter Luftzutritt auszuglühen.

c. Sulfosäuren.

§. 32.

1. Schwefelwasserstoff, HS, — [H_2S].

Bereitung. Man entwickelt den Schwefelwasserstoff gewöhnlich*) aus Schwefeleisen, welches man in kleine Stücke zerschlägt und mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure übergiesst. Das Schwefeleisen wird gegenwärtig in geschmolzenem Zustande so billig in den Handel gebracht, dass man es am besten käuflich bezieht. — Will man es selbst bereiten, so erhitzt man Eisendrehspäne, oder 3 bis 4 cm lange Nägel in einem bedeckten hessischen Tiegel zum hellen Rothglühen und trägt dann Stücke Stangenschwefel nach und nach ein, bis

Fig. 31.



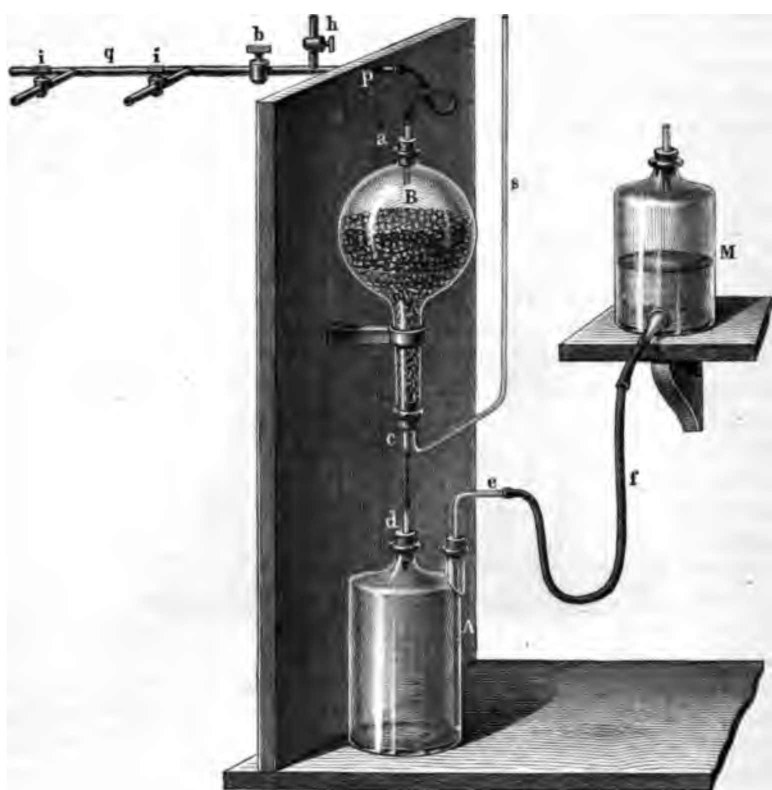
der Inhalt des Tiegels vollständig in Fluss kommt. Man giesst denselben alsbald auf Sand, auf eine Eisenplatte oder in einen alten hessischen Tiegel aus. — Bohrt man in den Boden des zum Schmelzen dienenden Tiegels ein Loch, so fliesst das Schwefeleisen in dem Maasse, als es sich bildet, durch dieses ab und kann in einer in das Aschenloch geschobenen Kohlenschaufel aufgefangen werden. — Ein auch ganz brauchbares Schwefeleisen wird erhalten, wenn man in einen rothglühenden Schmelztiegel portionenweise ein inniges Gemenge von 30 Thln. Eisenfeile und 21 Thln. Schwefelblumen mit der Vorsicht einträgt, dass immer das die stattfindende Vereinigung bezeichnende Erglühen der eingetragenen Menge abgewartet wird, bevor man neue Portionen zu-

*) In Betreff der Entwickelung des Schwefelwasserstoffs für gerichtliche Zwecke vergl. §. 225.

setzt. Nachdem Alles eingetragen ist, setzt man den Tiegel wohlbedeckt stärkerer Hitze aus, so dass das Schwefeleisen mehr oder weniger schmilzt. Zur Entwickelung des Gases kann folgender Apparat (Fig. 31 a. v. S.) dienen:

In der Flasche *a* übergiesst man das Schwefeleisen mit Wasser, setzt dann englische Schwefelsäure zu und schüttelt um. Das sich entwickelnde Gas wird in *c* gewaschen. — Nach dem Gebrauch giesst man die Eisenlösung vom unzersetzten Schwefeleisen ab, spült die

Fig. 32.



Flasche wiederholt mit Wasser aus, füllt sie mit Wasser voll und hebt sie so auf. Versäumt man dies, so incrustirt sich der Apparat bald mit herauskrystallisirendem Eisenvitriol, wodurch eine gehörige Entwickelung gehemmt wird.

Für grössere Laboratorien oder für diejenigen Chemiker, welche oft und viel mit Schwefelwasserstoff zu operiren haben, empfehle ich — wenn nicht ein Gasometer vorgezogen wird — den von Brugnatelli construirten Apparat mit den Modificationen, wie ihn Fig. 32 dar-

stellt. — Der Kolben *B*, der bei *a* mit einem Tubulus versehen ist*), enthält in seinem Halse grobe Glassplitter, in seinem Bauche Schwefeleisen in kleinen Stücken. Der den Hals schliessende Gummistopfen trägt einerseits die Röhre *s* (welche unter Umständen auch wegbleiben kann, siehe unten), andererseits die wenigstens ein Centimeter im Lichten haltende kurze Röhre *c*, welche mittelst eines kleinen Kautschukrohres mit dem zur Flasche *A* führenden gleichweiten Rohre *d* verbunden ist. Die Röhre *e* reicht fast auf den Boden von *A* und steht auf der anderen Seite durch den Kautschukschlauch *f* mit der Flasche *M* in Verbindung, welche durch einen Stopfen verschlossen ist, der eine oben und unten offene kurze Glasröhre trägt. Der Stopfen im Tubulus *a* des Kolbens *B* trägt ein Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch mit der die Messinghahnen *h*, *b*, *i i* tragenden, das Gas an seinen Bestimmungsort leitenden Bleiröhre *q* verbunden ist.

Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so füllt man, während der Hahn *h* geöffnet wird, in *M* eine Mischung von 1 Vol. roher, möglichst arsenfreier Salzsäure und 2 Vol. Wasser. Die Flüssigkeit gelangt nach *A*, füllt die Flasche und steigt durch *d* und *c* in den Kolben *B*. Sobald sie den Hals fast erfüllt hat, schliesst man den Hahn *h* und sorgt, dass *M* nur etwa halb angefüllt wird. Oeffnet man nun den Hahn *b* und einen der Hähne *i*, so steigt die Säure bis zu dem Schwefeleisen in *B*, die Schwefelwasserstoffentwickelung beginnt und geht mit grosser Gleichmässigkeit weiter, weil die weiten Röhren *c* und *d* ein Herabsinken der entstandenen schweren Eisenchlorürlösung und ein Aufsteigen neuer Säure zum Schwefeleisen unausgesetzt gestatten. Will man die Berührung der Säure mit dem Schwefeleisen steigern, so schiebt man ein Brettchen oder mehrere unter *M* und erhöhet dadurch den Druck der Flüssigkeit. Man kann den Gasstrom auch lediglich auf diese Weise — durch Erhöhen oder Erniedrigen der Flasche *M* — reguliren, wie es Brugnatelli empfiehlt, doch wird, wenn man den Apparat benutzen will, um Gas gleichzeitig in verschiedene Flüssigkeiten einzuleiten, wie dies in grösseren Laboratorien der Fall ist, die Anwendung von Hahnen nothwendig. — Soll der Apparat längere Zeit nicht gebraucht werden, so stellt man die Flasche *M* niedriger. Die Flüssigkeit sinkt alsdann in *B* und kommt ausser Berührung mit dem Schwefeleisen, so dass die Gasentwickelung aufhört. Entwickelt sich bei dieser Gelegenheit in *B* nicht rasch genug Schwefelwasserstoff, um den zuvor von der Flüssigkeit eingenommenen Raum zu erfüllen, so dringt Luft durch die Röhre *s* ein. Man gibt dieser — wenn man sie überhaupt anbringt, siehe unten — zweckmässig eine ziemlich beträchtliche Länge, auf dass aus ihr auch dann Flüssigkeit nicht austreten kann, wenn das Schwefel-

*) Kolben mit seitlich angebrachtem Tubulus, wie man sie gewöhnlich als Vorlagen benutzt und wie solche in Brugnatelli's Originalzeichnung abgebildet sind (Zeitschrift für analyt. Chem. 6. 390), sind auch anwendbar, aber weniger zweckmässig.

wasserstoffgas den Druck einer höheren Wassersäule zu überwinden hat. Entwickelt das mit Säure befeuchtete Schwefeleisen nach dem Abfliessen der Säure noch etwas Schwefelwasserstoffgas, so hat dies nur die Folge, dass etwas mehr Säure aus *A* nach *M* fliesst. — Die Röhre *s* kann man bei Anwendung von Hahnen weglassen. In dem Falle sinkt die Flüssigkeit in *B* beim Tieferstellen von *M* langsamer, weil der Raum der herabsinkenden Säure alsdann lediglich durch Schwefelwasserstoff eingenommen wird; bei Abwesenheit eines Hahnes aber ist die Röhre *s* nothwendig, um dem vorzubeugen, dass beim Niedrigerstellen von *M* die Flüssigkeit, in welche man Schwefelwasser-

Fig. 33.



stoff eingeleitet hat, nicht angesogen wird und zurücksteigt. Bei Anwendung von Hahnen beugt man natürlicherweise diesem Uebelstande dadurch leicht vor, dass man *b* schliesst, bevor man *M* herabstellt. Das aus *ii* austretende Gas leitet man erst durch Waschflaschen oder im Winter durch U-förmige, mit Baumwolle gefüllte Röhren.

Ist die Säure endlich erschöpft, so stellt man *M* tiefer als *A*, während man — wenn die Röhre *s* durch den Lufthahn *h* ersetzt ist — diesen letzteren öffnet. Alle Flüssigkeit gelangt alsdann nach *M* und kann ausgegossen werden.

Ich bin mit den Leistungen dieses Apparates so zufrieden, dass ich den grossen Bleiapparat, dessen ich mich viele Jahre hindurch

bedient hatte (vergleiche die früheren Auflagen), verlassen und durch den modificirten Brugnatelli'schen ersetzt habe. Einen Bleiapparat von wesentlich verbesserter Construction hat in neuester Zeit Cl. Winkler empfohlen*).

Auf demselben Principe wie der eben beschriebene Apparat beruht der folgende von Fr. Mohr construirte, welcher sich namentlich für Entwickelungen in kleinerem Maassstabe eignet (Fig. 33).

A ist ein in allen Apparatenhandlungen vorräthiger Apparat, wie man ihn zum Trocknen grösserer Gasmengen mit Chlorcalcium verwendet, bei *b* liegt eine durchlöcherte Bleiplatte, darüber das Schwefeleisen in Stückchen. Das Ende der Röhre *d* trägt bei *a* ein mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch angefügtes weiteres Glasröhrchen, welches — mit Baumwolle gefüllt — das Ueberspritzen von Theilchen der Eisenchlorürlösung verhindert. *c* ist ein Glashahn mit langem Holzhebel (der aber auch durch einen Quetschhahn ersetzt werden kann), *e* enthält eine Lösung von kohlensaurem Natron, um Abdunsten von Schwefelwasserstoff aus der Eisenchlorürlösung zu verhindern und derselben Schutz gegen Lufteinwirkung zu gewähren. Zur Entwickelung nimmt man auch hier eine Mischung von einem Raumtheil Salzsäure mit einem oder mit zwei Raumtheilen Wasser.

Von den vielen anderen Apparaten, welche zu gleichem Zwecke dienen, erwähne ich noch den von Pohl vorgeschlagenen, welcher einfach und bequem in der Handhabung ist. Fig. 34 stellt ihn dar.

Fig. 34.



Die verdünnte Schwefelsäure enthaltende Flasche *A* fasse 2 bis 2,5 l. In dem Kautschukpfropf *B* lässt sich der massive, oben matt geschliffene Glasstab *G* von mindestens 9 mm Durchmesser mit einiger Strenge verschieben. An seinem unteren Ende trägt er den durchlöcherten Korb *K* aus sogenanntem Hartkautschuk. Derselbe wird mit grober Leinwand ausgekleidet und mit Stücken von Schwefeleisen gefüllt. Schiebt man den Glasstab so weit herab, dass das Schwefeleisen eben eintaucht, so entsteht ein langsamer Schwefelwasserstoffstrom, der durch weiteres Herabschieben des Korbes gesteigert, durch Entfernung desselben aus der Flüssigkeit aber unterbrochen werden kann. Das die Ableitungsröhre des Gases unterbrechende weitere Rohr *R* ist mit Baumwolle gefüllt und vertritt die Stelle der Waschflasche.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 21. 386.

Das Schwefelwasserstoffwasser bereitet man durch Einleiten des Gases in ausgekochtes, möglichst kaltes Wasser bis zur Sättigung, bis also alles Gas gänzlich unabsorbirt entweicht. Ob das Wasser völlig mit Gas gesättigt ist, erkennt man am leichtesten, wenn man die Flasche mit dem Daumen verschliesst und ein wenig schüttelt. Wird alsdann ein Druck nach aussen fühlbar, so ist die Operation zu Ende, wird hingegen der Daumen nach innen gezogen, so kann das Wasser noch mehr Gas aufnehmen. Das Schwefelwasserstoffwasser muss wohlverstopft aufbewahrt werden, sonst erleidet es bald vollständige Zersetzung, indem sich der Wasserstoff zu Wasser und ein kleiner Theil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydirt, während sich der Rest des letzteren abscheidet. Sehr lange hält es sich, wenn man es gleich nach der Bereitung in kleinere Gläser füllt und diese gut verkorkt in mit Wasser gefüllte Töpfchen umstürzt. Es muss klar sein, in hohem Grade den Geruch des Gases haben und mit Eisenchlorid einen starken Niederschlag von Schwefel geben. Bei Zusatz von Ammon darf es nicht schwärzlich werden. In einem Platingefässe verdampft, darf es keinen Rückstand lassen.

Anwendung. Der Schwefelwasserstoff hat grosse Neigung sich mit Metalloxyden in Wasser und Schwefelmetalle umzusetzen. Da nun diese grösstentheils in Wasser unlöslich sind, so ist eine solche Umsetzung meistens von einer Fällung der Metalle aus ihren Lösungen begleitet. Die Bedingungen, unter welchen diese Fällungen erfolgen, sind in der Art verschieden, dass wir durch Abänderungen derselben sämmtliche fällbaren Metalle wiederum in Gruppen scheiden können, wie dies unten auseinandergesetzt werden soll. Es ist daher der Schwefelwasserstoff zur Trennung der Metalle in Hauptgruppen ein ganz unschätzbares Mittel. Von den durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlägen, von den Schwefelmetallen also, haben einige so ausgezeichnete Farbe, dass sie leicht daran erkannt werden können. Durch seine leicht erfolgende Zersetzung wird der Schwefelwasserstoff auch zum Reductionsmittel für viele Körper; so werden Eisenoxydsalze dadurch in Oxydulsalze verwandelt, Chromsäure in Chromoxyd u. s. w. Bei diesen Reductionen scheidet sich der Schwefel in Form eines feinen weissen Pulvers aus. — Ob man den Schwefelwasserstoff besser als Gas oder in wässeriger Lösung verwendet, lehrt die Betrachtung der Umstände im speciellen Falle.

III. Basen und Metalle.

§. 33.

Die Basen zerfallen zunächst in Sauerstoffbasen und in Sulfobasen. Erstere gehen aus der Vereinigung von Metallen oder ihnen ähnlichen

zusammengesetzten Radicalen mit Sauerstoff, letztere aus der Verbindung derselben mit Schwefel hervor.

Die Sauerstoffbasen zerfallen in Alkalien, alkalische Erden, reine Erden und Oxyde der Schwermetalle. Die Alkalien sind in Wasser leicht, die alkalischen Erden schwerer und in ihrem letzten Gliede, der Magnesia, sehr wenig löslich. Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle sind (Thalliumoxydul ausgenommen) in Wasser nicht oder fast nicht löslich. Die Lösungen der Alkalien und alkalischen Erden sind bei genügender Concentration ätzend, sie schmecken laugenhaft, bräunen Curcumapapier, bläuen rothes Lackmuspapier, sättigen Säuren vollkommen, so dass die Salze derselben, auch wenn sie starke Säuren enthalten, Pflanzenfarben nicht verändern, während die mit schwachen Säuren in der Regel alkalisch reagiren. — Die reinen Erden und die Oxyde der Schwermetalle verbinden sich mit Säuren ebenfalls zu Salzen, vermögen aber in der Regel nicht die saure Reaction derselben völlig abzustumpfen.

Die Sulfobasen, welche aus der Vereinigung der Metalle der Alkalien und alkalischen Erden mit Schwefel hervorgehen, sind in Wasser mehr oder weniger löslich. Die Lösungen reagiren stark alkalisch. Die übrigen Sulfobasen lösen sich nicht in Wasser. Alle bilden mit Sulfosäuren Sulfosalze.

a. Sauerstoffbasen.

α. Alkalien.

§. 34.

1. Kalihydrat, KO,HO, — *[KOH]* und Natronhydrat, NaO,HO, — *[NaOH]*.

Die Darstellung vollkommen reinen Kali- oder Natronhydrates ist eine mühsame Operation; deshalb ist es räthlich, nicht bloss vollkommen reine Alkalihydrate, sondern auch nicht ganz reine und ferner solche zu bereiten, welche — von gewissen Verunreinigungen frei — in vielen Fällen völlig reine ersetzen können.

a. Gewöhnliche Natronlauge. *Bereitung.* Man bringt in einen blanken, mit einem Deckel verschliessbaren Kessel von Gusseisen 3 Thle. käufliches krystallisirtes kohlensaures Natron und 15 Thle. Wasser, erhitzt zum Kochen und trägt — während man die Flüssigkeit fortwährend im Sieden erhält — portionenweise Kalkbrei ein, welcher durch Uebergiessen von 1 Thl. gebranntem Kalk mit 3 Thln. warmem Wasser und Hinstellen in einem bedeckten Gefässe, bis er zu einer gleichförmigen Masse zergangen ist, erhalten wurde. Nach dem Zusatz des Kalkes lässt man noch $^1/_4$ Stunde kochen, filtrirt eine Probe ab und prüft, ob das Filtrat, in Salzsäure gegossen, nicht mehr braust.

Ist dies noch der Fall, so muss das Kochen fortgesetzt, auch nöthigenfalls noch Kalkbrei zugefügt werden. Wenn die Lauge völlig kohlensäurefrei ist, bedeckt man den Kessel, lässt etwas erkalten und zieht die geklärte Lösung mittelst eines mit Wasser gefüllten Hebers vom Niederschlage in einen Glasballon ab. Den Rückstand kocht man noch zweimal mit Wasser aus und zieht die Flüssigkeit auf gleiche Weise ab. — In dem wohl zu verschliessenden Ballon lässt man nun den Kalk sich völlig absetzen, giesst die klare Lösung in den rein gescheuerten Eisenkessel und verdampft sie bis auf 6 bis 7 Thle. — Man erhält so eine Lauge von 1,13 bis 1,15 specif. Gewicht und einem Gehalte von 11 bis 13 Proc. Natronhydrat. — Will man eine nicht ganz klare Lauge durch Filtriren klären, so verwendet man einen bedeckten Trichter, der unten gröbere Stückchen, darüber feineres Pulver weissen Marmors enthält, welches durch Abspülen von feinem Staub befreit ist (Gräger). — Die Natronlauge sei klar, farblos, möglichst frei von Kohlensäure und werde durch Schwefelammonium nicht geschwärzt. — Spuren von Kieselsäure, Thonerde und Phosphorsäure und kleine Mengen von Chlornatrium und schwefelsaurem Natron finden sich in solcher Lauge meist, weshalb sie eben zu genauen Versuchen nicht anwendbar ist. Die Natronlauge wird am besten in Flaschen aufbewahrt, welche mit übergreifendem Deckel nach Art der Spirituslampen verschlossen sind. In Ermangelung solcher bestreicht man den gut eingeriebenen Glasstopfen einer gewöhnlichen Flasche vor dem Eindrehen in den ausgewischten Hals mit Paraffin. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregel, so geht, wenn die Flasche selten gebraucht wird, der Stopfen bald nicht mehr aus dem Glase.

b. Mit Alkohol gereinigtes Kalihydrat. *Bereitung.* Man löst käufliches Aetzkali durch Digeriren und Schütteln in einem verschlossenen Glase in rectificirtem Weingeist auf, lässt klar absitzen und verdampft die decantirte und nöthigenfalls filtrirte Flüssigkeit in einer Silberschale über der Gas- oder Weingeistlampe, indem man — um Schwärzung zu verhüten — von Zeit zu Zeit etwas Wasser zusetzt, bis keine Dämpfe mehr entweichen. Man taucht jetzt die Silberschale aussen in kaltes Wasser, bis sie hinlänglich erkaltet ist, nimmt den Aetzkalikuchen heraus, zerstösst ihn in einem heissen Mörser in grobe Stücke und hebt diese in einem aufs Beste verschlossenen Glase auf. Zum Gebrauche löst man jedesmal ein Stückchen in Wasser.

Das so dargestellte Kalihydrat ist, bis auf eine ganz geringe Spur von Thonerde, rein und zu den meisten Zwecken anwendbar; Phosphorsäure, Schwefelsäure und Kieselsäure enthält es in der Regel nicht. Seine Lösung soll mit Schwefelammonium klar bleiben, mit Salzsäure angesäuert kaum merklich brausen. Letztere Lösung muss, zur Trockne abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern und darf mit Ammon nicht sogleich, sondern höchstens nach stundenlangem Stehen in der Wärme Flöckchen von Thonerde absetzen. Die mit

Salpetersäure angesäuerte Lösung des Aetzkalis darf mit einer salpetersauren Lösung molybdänsauren Ammons keinen Niederschlag geben.

c. Mit Baryt bereitetes Kalihydrat. *Darstellung.* Man löst reine Barytkrystalle (§. 36) durch Erhitzen mit Wasser und setzt so lange reines schwefelsaures Kali zu, bis in einer abfiltrirten Probe, nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Verdünnen, schwefelsaures Kali keinen Niederschlag mehr gibt. (Zu 16 Thln. Barytkrystalle sind 9 Thle. schwefelsaures Kali erforderlich.) Die trübe Flüssigkeit lässt man absitzen, decantirt die klare Lauge und verdampft sie in einer Silberschale (siehe b). — Das so bereitete Kalihydrat ist bis auf einen geringen Gehalt an schwefelsaurem Kali, welcher beim Auflösen in wenig Wasser zurückbleibt, völlig rein. — Nur in seltenen Fällen, d. h. nur dann, wenn es sich darum handelt, geringe Spuren von Thonerde nachzuweisen, bedarf man so dargestellten Kalihydrats.

Anwendung. Vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zu Säuren zersetzen die fixen Alkalien die Salze der meisten Basen und schlagen daher aus deren Lösungen alle diejenigen nieder, welche in Wasser unlöslich sind. Von diesen Oxyden werden manche vom Ueberschuss der Fällungsmittel gelöst, z. B. Thonerde, Chromoxyd, Bleioxyd; andere nicht, wie Eisenoxyd, Wismuthoxyd u. s. w. Die fixen Alkalien geben also auch ein Mittel an die Hand, die ersteren Oxyde von den letzteren zu trennen. — Kali- wie Natronlauge lösen ferner viele Salze (z. B. chromsaures Bleioxyd), Schwefelverbindungen u. s. w. auf und tragen so sowohl zur Trennung, als auch zur Unterscheidung derselben bei. — Viele der durch Kali- oder Natronhydrat erzeugten Niederschläge zeigen eigenthümliche Farbe oder haben sonst charakteristische Eigenschaften, wie z. B. Manganoxydulhydrat, Eisenoxydulhydrat, Quecksilberoxydul, so dass man an diesen Niederschlägen die Metalle erkennen kann. — Die Hydrate der fixen Alkalien treiben aus Ammonsalzen Ammoniak aus, so dass es an seinem Geruche, seiner Reaction auf Pflanzenfarben u. s. w. erkannt werden kann.

§. 35.

2. Ammoniak, NH_3, — $[NH_3]$.

Bereitung. Will man die wässerige Lösung des Ammoniaks in kleinerer Menge darstellen (die im Grossen mittelst gusseiserner Gefässe dargestellte kommt natürlicher Weise billiger zu stehen*), so bringe man 4 Thle. Salmiak (krystallisirten oder gröblich gepulverten sublimirten) und aus 5 Thln. Aetzkalk bereitetes trocknes Kalkhydrat in einen Glaskolben, mische durch Schütteln und füge vorsichtig noch so viel Wasser hinzu, dass das Pulver Klumpen bildet. Man setzt alsdann

*) Eine bewährte und gute Vorschrift zur Darstellung in grösserem Maassstabe habe ich in der Zeitschrift für analyt. Chem. 1, 186 mitgetheilt.

den Kolben in ein Sandbad und bringt ihn mit zwei in der Mitte durch eine Waschflasche verbundenen Gasleitungsröhren in Verbindung. In die Waschflasche bringt man ganz wenig, in die zur Absorption bestimmte Flasche aber 10 Thle. Wasser. Letztere stellt man in ein Gefäss mit kaltem Wasser und beginnt alsdann zu erwärmen. Die Gasentwickelung erfolgt rasch. Man erhitzt bis keine Blasen mehr kommen und öffnet alsdann den Pfropf des Kolbens, damit die Flüssigkeit nicht zurücksteige. Die in der Waschflasche enthaltene Ammonflüssigkeit ist unrein, die in dem zweiten Glase enthaltene aber ist rein. Man verdünnt sie mit Wasser bis zum specifischen Gewichte von 0,96 = 10 Proc. Ammoniak und bewahrt sie in mit Glasstopfen verschlossenen Flaschen auf.

Prüfung. Die Ammonflüssigkeit muss farblos sein, darf beim Verdampfen in einem Platinschälchen nicht den geringsten Rückstand lassen, mit einem gleichen Volum Kalkwasser erhitzt keine oder wenigstens keine zu starke Trübung veranlassen (Kohlensäure) und nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryt- noch durch Silberlösung getrübt, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt werden. Beim Neutralisiren mit verdünnter Salzsäure muss eine geruchlose — keine empyreumatisch riechende — und farblose Flüssigkeit entstehen.

Anwendung. Das wässerige Ammoniak (die Ammonflüssigkeit, der Salmiakgeist) ist factisch nur eine Auflösung von Ammoniak in Wasser. Es ist aber zuweilen bequem anzunehmen, dass beim Zusammenkommen des Ammoniaks mit Wasser sich zunächst Ammoniumoxyd bilde, $NH_3 + HO = NH_4O$, — $[2 NH_3 + H_2O = (NH_4)_2 O]$, und dass also die Ammonflüssigkeit dieses enthalte. Es stellt alsdann der Salmiakgeist ein Analogon der Kali- und Natronlauge dar, und die Erklärung vieler seiner Einwirkungen wird vereinfacht, weil man bekanntlich in den Sauerstoffsalzen, welche aus der Neutralisation der Sauerstoffsäuren durch Ammonflüssigkeit hervorgehen, ebenfalls Ammoniumoxyd, nicht Ammoniak, annimmt. — Die Ammonflüssigkeit ist eins derjenigen Reagentien, welche mit am häufigsten in Gebrauch kommen. Sie dient besonders zum Sättigen saurer Flüssigkeiten, zur Fällung sehr vieler Metalloxyde und Erden, sowie zur Trennung der fällbaren von einander, indem manche derselben von Ammonüberschuss gelöst werden, wie Zink-, Cadmium-, Silber-, Kupferoxyd etc., während andere in freiem Ammon nicht löslich sind. Sowohl die Niederschläge als die Ammon-Lösungen derselben sind zum Theil ausgezeichnet gefärbt und lassen die Metalle erkennen.

Viele Oxyde, welche aus neutralen Lösungen durch Ammon niedergeschlagen werden, erleiden dadurch aus sauren Lösungen keine Fällung, indem dieselbe durch das gebildete Ammonsalz verhindert wird (vergl. unten Chlorammonium §. 53).

β. Alkalische Erden.

§. 36.

1. Barythydrat, BaO,HO, — *[$Ba(OH)_2$]*.

Bereitung. Von den vielen Methoden, welche zur Bereitung des Barythydrates angewandt werden können, ziehe ich, seit man den Witherit leicht und billig beziehen kann, die folgende allen übrigen vor; sie liefert ein reines Product zu billigem Preise. Man menge innig 100 Thle. fein gepulverten Witherit, 10 Thle. Kohlenpulver und 5 Thle. Colophonium, fülle das Gemenge in einen irdenen Milchtopf, bedecke denselben, verstreiche die Fugen mit Lehm und lasse ihn in einem Ziegelofen einen Brand mitmachen. Die zerriebene Masse koche man in einem eisernen Topf wiederholt mit Wasser aus, filtrire in Kolben, verstopfe diese und lasse sie in der Kälte stehen, wobei reichliche Mengen von Barythydratkrystallen, BaO,HO + 8 aq., — *[$Ba(OH)_2$ + 8 aq.]* anschiessen. Man lasse die Krystalle im wohl bedeckten Trichter abtropfen, trockne sie rasch zwischen Fliesspapier und hebe sie in gut schliessenden Gefässen auf. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 20 Thln. Wasser unter Erhitzen und filtrire. Das so erhaltene Barytwasser ist der von den Krystallen abgelaufenen Mutterlauge in Betreff seiner Reinheit vorzuziehen. Den in Wasser unlöslichen Rückstand (unzersetzten Witherit und Kohle) verwendet man bei der Darstellung von Chlorbaryum.

Prüfung. Das Barytwasser soll, nach Ausfällung des Baryts mit reiner Schwefelsäure, ein Filtrat liefern, welches, mit Weingeist vermischt, klar bleibt und, in einem Platintiegel verdampft, keinen feuerbeständigen Rückstand hinterlässt.

Anwendung. Der Baryt fällt, als starke Base, die in Wasser unlöslichen Metalloxyde und Erden aus ihren Salzlösungen. Wir bedienen uns desselben im Gang der Analyse nur zur Fällung der Magnesia. — Das Barytwasser kann ferner zur Fällung der Säuren, welche mit Baryt unlösliche Verbindungen bilden, angewandt werden; wir gebrauchen dasselbe in dieser Beziehung zur Entdeckung der Kohlensäure, zur Entfernung der Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w

§. 37.

2. Kalkhydrat, CaO,HO, — *[$Ca(OH)_2$]*.

Man gebraucht

a. Kalkhydrat in Form eines feinen Pulvers, b. Kalkwasser. — Ersteres wird erhalten, indem man reine Stücke gebrann-

ten Kalkes in einer Porzellanschale mit etwa der Hälfte seines Gewichtes Wasser übergiesst. Die Verbindung des Wassers mit dem Kalke zu Hydrat erfolgt unter Erhitzung, wobei der Ueberschuss des Wassers verdampft. Das feinpulverige Kalkhydrat ist in einem wohl verschlossenen Glase aufzubewahren. — Zur Darstellung des Kalkwassers schüttele und digerire man Kalkhydrat mit kaltem destillirtem Wasser einige Zeit, lasse absitzen und hebe die klar abgegossene Flüssigkeit in wohl verschlossener Flasche auf. Soll das Kalkwasser ganz frei von Alkali-Spuren, sowie von geringen Mengen Strontian und Spuren von Baryt sein, welche fast stets, oder wenigstens häufig in dem aus gebranntem Kalkstein bereiteten Kalkhydrat enthalten sind, so entferne man die drei oder vier ersten Abgüsse und benutze nur die folgenden. Das Kalkwasser muss Curcumapapier stark braun färben und mit kohlensaurem Natron einen nicht zu geringen Niederschlag geben. Zeigt es diese Eigenschaften nicht mehr, was bald geschieht, wenn es dem Zutritt der Luft ausgesetzt war, so ist es unbrauchbar.

Anwendung. Kalk bildet mit manchen Säuren unlösliche, mit anderen lösliche Salze. Kalkwasser kann daher zur Unterscheidung dieser Säuren dienen, indem es die ersteren fällt, mit den letzteren aber keine Niederschläge hervorbringt. Von den fällbaren Säuren werden manche nur unter gewissen Bedingungen, z. B. beim Kochen (Citronensäure), niedergeschlagen, daher man dieselben durch Abänderung dieser Bedingungen auf eine leichte Weise auch von einander unterscheiden kann. Wir bedienen uns des Kalkwassers insbesondere zur Entdeckung der Kohlensäure und zur Unterscheidung der Weinsteinsäure und Citronensäure. Das Kalkhydrat dient namentlich zum Austreiben des Ammoniaks aus den Ammonsalzen.

γ. Schwere Metalle und Oxyde derselben.

§. 38.

1. Zink, Zn, — *[Zn]*.

Man wähle ein gutes Zink, welches sich in verdünnter Schwefelsäure vollständig oder mit Zurücklassung eines nur ganz geringen Rückstandes löst und welches kein Arsen enthält, auf welche Verunreinigung es nach der im dritten Abschnitt §. 132, 10 angegebenen Methode geprüft werden muss, schmelze es und giesse es in einem dünnen Strahl in ein grosses Gefäss mit Wasser. — Arsenik enthaltendes Zink ist unbedingt zu verwerfen, denn durch keinen bekannten, irgend einfachen Reinigungsprocess lässt es sich von dem Arsen völlig befreien (Eliot und Storer*). — Das Zink dient zum Fällen einiger

*) Nach Gunning (Scheikundige Bijdragen, Deel I, Nr. 1 p. 113) soll die Reinigung durch wiederholtes Schmelzen des Zinks mit einem Gemenge von kohlen-

Metalle aus ihren Lösungen, wobei es dieselben einfach deplacirt, $CuO,SO_3 + Zn = ZnO,SO_3 + Cu$, — [$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu$], ferner zur Entwickelung von Wasserstoffgas, beziehungsweise Arsen- und Antimon-Wasserstoffgas (vergl. §. 131, 10 und §. 132, 10). Zuweilen wird das Zink auch zur Entdeckung der schwefligen Säure und der phosphorigen Säure gebraucht. In dem Falle ist zunächst zu prüfen, ob es frei von Schwefelzink, beziehungsweise Phosphorzink ist. Die Art der Anwendung und Prüfung siehe §. 139 und §. 148.

2. Eisen, Fe, — [*Fe*].

Das Eisen reducirt viele Metalle und schlägt sie aus ihren Lösungen regulinisch nieder. Wir gebrauchen es besonders zur Entdeckung des Kupfers, welches sich darauf mit seiner eigenthümlichen Farbe niederschlägt. Zu dieser Prüfung sind alle blanken Eisenflächen, als Messerklingen, Nadeln, Drahtstückchen u. s. w., geeignet.

3. Kupfer, Cu, — [*Cu*].

Wir wenden es zur Reduction des Quecksilbers, auch zuweilen zur Abscheidung des Arsens an. Jede blanke Kupferfläche (Kupferblech oder Kupferdraht) lässt sich zu den Versuchen gebrauchen.

§. 39.

4. Wismuthoxydhydrat, BiO_3,HO, — [BiO_2H].

Bereitung. Man löse durch Schmelzen mit Schwefelleber von Arsen befreites Wismuth in verdünnter Salpetersäure, verdünne die Lösung so weit, dass ein geringer bleibender Niederschlag erzeugt wird, filtrire, verdampfe zur Krystallisation, zerreibe die mit salpetersäurehaltigem Wasser abgewaschenen Krystalle mit Wasser, füge Ammon im Ueberschuss zu, lasse eine Zeit lang digeriren, filtrire, wasche aus und hebe den weissen Niederschlag getrocknet zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das Wismuthoxydhydrat (statt dessen auch das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd der Apotheken, sofern es vollkommen arsen- und antimonfrei ist, angewendet werden kann) muss, in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, einen Niederschlag liefern, aus dem Ammon und Schwefelammonium nichts aufnehmen, so zwar, dass die abfiltrirte Flüssigkeit mit Salzsäure keine, beziehungsweise eine rein weisse Trübung von Schwefel gibt.

---

saurem Natron und Schwefel, — nach Selmi durch Behandeln schmelzenden Zinks mit Salmiak gelingen (Zeitschr. f. anal. Chem. 22. 76).

Anwendung. Das Wismuthoxydhydrat setzt sich beim Kochen mit alkalischen Auflösungen von Schwefelmetallen mit diesen um, es bilden sich Sauerstoffverbindungen der Metalle, Schwefelwismuth und Wasser. Es dient uns namentlich zum Ueberführen des Arsen-Sulfürs und des Arsen-Sulfids in die entsprechenden Sauerstoffsäuren.

b. Sulfobasen.

§. 40.

1. Schwefelammonium, NH_4S, — $[(NH_4)_2S]$.

Man gebraucht

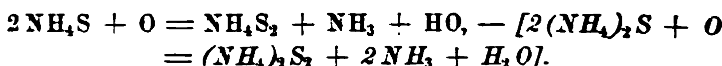
a. farbloses Einfach-Schwefelammonium.

b. gelbes Mehrfach-Schwefelammonium.

Bereitung. Man leitet durch 3 Thle. Ammonflüssigkeit Schwefelwasserstoffgas, bis dieses nicht mehr absorbirt wird, und fügt alsdann 2 Thle. derselben Ammonflüssigkeit hinzu. — Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniak entsteht zuerst NH_4S, — $[(NH_4)_2S]$, dann Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, NH_4S, HS, — $[NH_4SH]$; fügt man jetzt wieder ebensoviel Salmiakgeist hinzu, als man gesättigt hatte, so verbindet sich dessen Ammoniak mit dem Schwefelwasserstoff des Schwefelwasserstoff-Schwefelammoniums und man erhält Einfach-Schwefelammonium.

Die Vorschrift lässt nur $^2/_3$ des Ammons zusetzen, weil es besser ist, wenn das Präparat etwas Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium als freies Ammon enthält. — Statt des Einfach-Schwefelammoniums Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium anzuwenden, wie es oft geschieht, ist unnöthig und vermehrt den Schwefelwasserstoffgeruch der Laboratorien bedeutend, indem das Präparat beim Zusammentreffen mit metallischen Sulfosäuren den Schwefelwasserstoff entweichen lässt.

Das Schwefelammonium ist in gut verschlossenen kleinen Fläschchen (kleinen Arzneigläsern) aufzubewahren. Es ist anfangs farblos und scheidet bei Zusatz von Säuren keinen Schwefel ab, bei Einwirkung der Luft aber färbt es sich gelb, indem Ammoniak, Wasser und Zweifach-Schwefelammonium entstehen:



$$2NH_4S + O = NH_4S_2 + NH_3 + HO, — [2(NH_4)_2S + O = (NH_4)_2S_2 + 2NH_3 + H_2O].$$

Bei weitergehender Einwirkung des Sauerstoffs der Luft bildet sich zunächst noch höher geschwefeltes Schwefelammonium, später scheidet sich Schwefel ab, und es entsteht von Schwefelammonium freie Ammonflüssigkeit; aber gleichzeitig bildet sich auch unterschwefligsaures Ammon, $NH_4S_2 + 3O = NH_4O, S_2O_2$, — $[(NH_4)_2S_2 + 3O = (NH_4)_2S_2O_3]$, welches neben dem Ammoniak in der Flüssigkeit gelöst bleibt.

Zu den Zwecken, zu welchen gelbes Schwefelammonium verwendet werden muss, kann man sich des durch mässige Lufteinwirkung gelb gewordenen bedienen; rasch erhält man gelbes Schwefelammonium durch Digestion von Einfach-Schwefelammonium mit etwas Schwefel. — Alles gelb gefärbte Schwefelammonium scheidet beim Vermischen mit Säuren Schwefel ab, wodurch die Flüssigkeit milchig getrübt erscheint.

Prüfung. Das Schwefelammonium muss den ihm eigenthümlichen Geruch in hohem Grade zeigen, mit Säuren reichlich Schwefelwasserstoff entwickeln und dabei je nach seiner Beschaffenheit keinen oder einen rein weissen Niederschlag geben. In einem Platingefässe verdampft und geglüht darf es keinen Rückstand lassen, Kalk- und Magnesiasalzlösung darf es auch beim Erwärmen nicht trüben oder fällen (kohlensaures Ammon und freies Ammoniak).

Anwendung. Das Schwefelammonium ist eines der am häufigsten gebrauchten Reagentien. Es dient a. zur Fällung der Schwermetalle, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht niedergeschlagen werden, z. B. des Eisens, Kobalts u. s. w., $NH_4S + FeO,SO_3 = FeS + NH_4O,SO_3$, — $[(NH_4)_2S + FeSO_4 = FeS + (NH_4)_2SO_4]$; b. zur Trennung der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle, indem es einige derselben, z. B. Schwefelarsen, Schwefelantimon u. s. w., zu Sulfosalzen auflöst, während andere, z. B. Schwefelblei, Schwefelcadmium u. s. w., ungelöst bleiben. Zu dieser Anwendung muss das Schwefelammonium in dem Falle einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, wenn die zu lösenden Schwefelmetalle sich nur als höher geschwefelte lösen, z. B. Zinnsulfür, SnS, — $[SnS]$, welches sich nur, indem es in Zinnsulfid, SnS_2, — $[SnS_2]$, übergeht, leicht löst.

Aus den Lösungen der Thonerde- und Chromoxydsalze fällt das Schwefelammonium Oxydhydrate, während Schwefelwasserstoff entweicht, indem die diesen Oxyden entsprechenden Schwefelverbindungen sich auf nassem Wege nicht bilden können: $Al_2O_3, 3SO_3 + 3NH_4S + 6HO = Al_2O_3, 3HO + 3(NH_4O, SO_3) + 3HS$, — $[Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S + 6H_2O = Al_2(OH)_6 + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2S]$. — In Wasser unlösliche Salze, welche in Säuren gelöst sind, werden aus diesen Lösungen bei Zusatz von Schwefelammonium unverändert gefällt, z. B. phosphorsaurer Kalk aus seiner Lösung in Salzsäure.

§. 41.

2. Schwefelnatrium, NaS, — $[Na_2S]$.

Bereitung. Wie die des Schwefelammoniums; man nimmt statt der Ammonflüssigkeit Natronlauge. — Die erhaltene Flüssigkeit ist nöthigenfalls zu filtriren und in gut verschlossenen Gläsern aufzubewahren. — Soll sie Mehrfach-Schwefelnatrium enthalten, so digerirt man sie mit etwas gepulvertem Schwefel.

Anwendung. Das Schwefelnatrium wird zuweilen statt des Schwefelammoniums angewandt, wenn Schwefelkupfer von in alkalischen Schwefelmetallen löslichen Schwefelverbindungen, z. B. von Zinnsulfid, vollständig getrennt werden soll, da das Schwefelkupfer in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich ist.

IV. Salze.

Von den vielen Salzen, welche als Reagentien in Anwendung kommen, werden die Kali-, Natron- und Ammonsalze vorzugsweise wegen ihrer Säuren gebraucht, man kann daher häufig Natronsalze statt der entsprechenden Kalisalze u. s. w. nehmen; so ist es fast stets gleichgültig, ob kohlensaures Natron oder kohlensaures Kali, Ferrocyankalium oder Ferrocyannatrium angewandt wird u. s. w. Ich ordne aus diesem Grunde die Salze der Alkalien nach ihren Säuren. Anders verhält sich dies bei den Salzen der alkalischen Erden und denen der Oxyde der Schwermetalle. Diese werden nicht wegen ihrer Säure angewandt, bei ihnen ist die Base entscheidend; man kann daher häufig statt des einen Salzes einer Base auch ein anderes ähnliches verwenden, so statt des Chlorbaryums den salpetersauren oder essigsauren Baryt u. s. w. Aus diesem Grunde sind die Salze der alkalischen Erden und Schwermetalle nach den Basen geordnet.

a. Salze der Alkalien.

§. 42.

1. Schwefelsaures Kali, KO, SO_3, — [K_2SO_4].

Bereitung. Man krystallisirt das käufliche Salz um und löst 1 Theil des reinen Salzes in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das schwefelsaure Kali dient zur Erkennung und Abscheidung des Baryts und Strontians. Es ist der zu gleichem Behufe dienenden verdünnten Schwefelsäure häufig vorzuziehen, weil dadurch die Neutralität der Lösungen nicht gestört wird.

§. 43.

2. Phosphorsaures Natron, $2NaO, HO, PO_5$, — [Na_2HPO_4], krystallisirt $2NaO, HO, PO_5 + 24$ aq., — [$Na_2HPO_4 + 12$ aq.].

Bereitung. Man reinigt das käufliche Salz durch Umkrystallisiren. 1 Theil des Salzes wird zum Gebrauche in 10 Thln. Wasser gelöst.

Beim Erwärmen der Lösung mit Ammon darf keine Trübung entstehen. Die Niederschläge, welche in der Lösung durch Baryt- und Silberlösung bewirkt werden, müssen bei Zusatz von verdünnter Salpetersäure vollkommen und ohne Aufbrausen verschwinden. Schwefelwasserstoff darf die Lösung weder so noch nach dem Ansäuern mit Salzsäure färben oder fällen, auch nicht beim Erhitzen.

Anwendung. Das phosphorsaure Natron fällt die alkalischen Erden und alle Oxyde der Schwermetalle durch doppelte Affinität. Es dient in dem Gang der Analyse — nach der Abscheidung der Oxyde der Schwermetalle — zur Prüfung auf alkalische Erden im Allgemeinen, und — nach der Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes — bei gleichzeitigem Zusatz von Ammon, zur Erkennung der Magnesia, welche unter diesen Umständen als basisch phosphorsaure Ammon-Magnesia niedergeschlagen wird. Statt des phosphorsauren Natrons kann auch das phosphorsaure Natron-Ammon (§. 84) verwendet werden.

§. 44.

3. **Oxalsaures Ammon,** $2NH_4O, C_4O_6$, — $[(NH_4)_2C_2O_4]$, krystallisirt $2NH_4O, C_4O_6 + 2aq.$, — $[(NH_4)_2C_2O_4 + aq]$.

Bereitung. Man löst 1 Thl. käufliche Oxalsäure (welche meist kalihaltig ist) in 6 Thln. Wasser in Siedhitze, lässt erkalten, giesst oder filtrirt die Lösung von den ausgeschiedenen, meist vierfach-kleesaures Kali enthaltenden Oxalsäurekrystallen ab, dampft weiter ein, lässt erkalten und gewinnt so eine zweite und dritte, von Kali ganz oder fast ganz freie Oxalsäure. Die Mutterlauge sammt der ersten Krystallisation verwendet man zweckmässig zur Darstellung oxalsauren Kalis oder Natrons, die reinen Oxalsäurekrystalle aber löst man in 2 Thln. destillirten Wassers unter Erwärmen auf, setzt wässeriges Ammon zu bis zu deutlich alkalischer Reaction und stellt in die Kälte. Die angeschossenen Krystalle lässt man abtropfen, die Mutterlauge liefert nach geeignetem Eindampfen eine weitere Krystallisation. Sämmtliche Krystalle reinigt man durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 24 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des oxalsauren Ammons darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden. Das Salz muss, auf Platinblech geglüht, ohne Rückstand verdampfen.

Anwendung. Die Oxalsäure bildet mit Kalk, Strontian, Baryt, Bleioxyd und anderen Metalloxyden unlösliche oder sehr schwer lösliche Verbindungen; es erzeugt daher das oxalsaure Ammon in den wässerigen Auflösungen ihrer Salze Niederschläge der betreffendeu oxalsauren Salze. Im Gang der Analyse dient das oxalsaure Ammon hauptsächlich zur Entdeckung und Abscheidung des Kalkes.

§. 45.

4. **Essigsaures Natron,** NaO, $C_4H_3O_3$ = NaO, $\bar{A}$, — *[Na $C_2H_3O_2$],* krystallisirt NaO, $\bar{A}$ + 6 aq., — *[Na $C_2H_3O_2$ + 3 aq.].*

Bereitung. Man löst krystallisirtes kohlensaures Natron in wenig Wasser, neutralisirt die Lösung mit Essigsäure, so dass letztere eher etwas vorwaltet, verdampft zur Krystallisation und reinigt das erhaltene Salz durch Umkrystallisiren. Es muss farblos, frei von brenzlichen Stoffen und von unorganischen Säuren sein. Zum Gebrauche löse 1 Thl. des Salzes in 10 Thln. Wasser.

Anwendung. Kommt essigsaures Natron zu einer freien stärkeren Säure, so entsteht ein Natronsalz derselben, während Essigsäure frei wird. Im Gang der Analyse wird es namentlich gebraucht, um phosphorsaures Eisenoxyd, welches in Essigsäure unlöslich ist, aus salzsaurer Lösung zu fällen. Auch zur Abscheidung von Eisenoxyd und Thonerde, welche dadurch aus den Lösungen ihrer Salze in der Siedhitze gefällt werden, leistet es gute Dienste.

§. 46.

5. **Kohlensaures Natron,** NaO, CO_2, — *[Na_2CO_3],* krystallisirt NaO, CO_2 + 10 aq., — *[Na_2CO_3 + 10 aq.].*

Bereitung. Man zerreibe käufliches doppelt-kohlensaures Natron, bringe es in einen mit etwas Baumwolle locker verstopften Trichter, ebene die Oberfläche, bedecke sie mit einer Scheibe schwer durchlassenden Papiers mit aufgebogenen Rändern, und wasche durch Aufgiessen von geringen Wassermengen so lange aus, bis das Filtrat, nach Ansäuern mit Salpetersäure, weder durch salpetersaures Silberoxyd noch Chlorbaryum getrübt wird. Nach dem Trocknen glühe man das Salz gelinde, um es in einfach-kohlensaures Natron überzuführen. Es geschieht dies am besten in einem Tiegel oder einer Schale von Silber oder Platin, doch kann es auch in einem völlig blanken gusseisernen Gefäss oder — im Kleinen — in einer echten Porzellanschale geschehen. Zum Gebrauche löse 1 Thl. des wasserfreien Salzes oder 2,7 Thle. des krystallisirten in 5 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Das kohlensaure Natron sei vollkommen weiss. Seine Lösung darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder von Chlorbaryum, noch von salpetersaurem Silberoxyd getrübt werden, noch sich bei Zusatz von Schwefelcyankalium roth, oder beim Erwärmen mit molybdänsaurem Ammon und Salpetersäure gelb färben oder einen so gefärbten Niederschlag liefern, und muss, mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, beim Wiederlösen in Wasser keinen Rückstand

(Kieselsäure) lassen. Mit Cyankalium im Kohlensäurestrom andauernd in einer Glasröhre geschmolzen, darf es keine Spur eines dunklen Sublimates (Arsen) geben, vergl. §. 132. 12.

Anwendung. Das kohlensaure Natron fällt alle Basen mit Ausnahme der Alkalien in Gestalt neutraler oder basischer kohlensaurer Salze. Aus sauren Auflösungen werden diejenigen Basen, welche als doppelt-kohlensaure Salze in Wasser löslich sind, erst beim Kochen vollständig gefällt. Manche von den durch kohlensaures Natron erzeugten Niederschlägen sind eigenthümlich gefärbt und können daher zur Erkennung der einzelnen Metalle dienen. Die Lösung des kohlensauren Natrons wird ferner zur Zerlegung vieler unlöslicher Salze mit alkalisch-erdiger oder metallischer Base, besonders derer der organischen Säuren angewendet. Diese Salze werden nämlich beim Kochen mit kohlensaurem Natron in der Art zersetzt, dass sich die Basen in Form unlöslicher kohlensaurer Verbindungen ausscheiden, während die Säuren an das Natron treten und in Lösung kommen. Das kohlensaure Natron dient ausserdem in vielen Fällen zur Sättigung freier Säuren.

§. 47.

6. Kohlensaures Ammon, NH_4O,CO_2, — $[(NH_4)_2CO_3]$.

Bereitung. Man nimmt gereinigtes, nicht nach Thieröl riechendes, sogenanntes anderthalb-kohlensaures Ammon, wie es im Grossen durch Sublimation aus Salmiak und kohlensaurem Kalk gewonnen wird, schabt, wenn nöthig, die Rinden auf ihrer äusseren und inneren Seite sorgfältig ab und löst 1 Theil des Salzes durch Digestion mit 4 Thln. Wasser, welchem man 1 Thl. Aetzammonflüssigkeit zugesetzt hat.

Prüfung. Das kohlensaure Ammon muss sich beim Erhitzen vollständig verflüchtigen und darf, nach Uebersättigung mit Salpetersäure, weder durch Baryt-, noch Silberlösung, noch auch durch Schwefelwasserstoff gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das kohlensaure Ammon fällt wie das kohlensaure Natron die meisten Metalloxyde und Erden und wird jenem in der Regel vorgezogen, weil dadurch kein nichtflüchtiger Körper in die Lösung kommt. Die vollständige Fällung vieler Oxyde erfolgt ebenfalls erst beim Erhitzen. Von den gefällten Verbindungen lösen sich einige in einem Ueberschusse des Fällungsmittels wieder auf. In gleicher Weise löst das kohlensaure Ammon manche Oxydhydrate und Schwefelmetalle und gestattet so eine Trennung derselben von anderen unlöslichen.

Wie das Ammoniak und aus demselben Grunde schlägt auch das kohlensaure Ammon viele Oxyde nicht aus sauren Auflösungen nieder, welche aus neutralen Lösungen davon gefällt werden (vergl. §. 53). — In dem Gange der Analyse dient das kohlensaure Ammon vorzüglich zur Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes und zur Trennung der-

selben von der Magnesia, ferner zur Trennung des darin löslichen Schwefelarsens von dem darin unlöslichen Schwefelantimon.

§. 48.

7. Zweifach-schwefligsaures Natron, NaO,HO,2SO$_2$, — [$NaHSO_3$].

Bereitung. Erhitze 5 Thle. zerschnittenes Kupferblech mit 20 Thln. concentrirter arsenfreier Schwefelsäure in einem Kolben, leite das sich entwickelnde schwefligsaure Gas erst durch eine etwas Wasser enthaltende Waschflasche, sodann in einen Kolben, welcher 4 Thle. gereinigtes doppelt-kohlensaures Natron (§. 46) oder 7 Thle. reines krystallisirtes einfach-kohlensaures Natron und 20 bis 30 Thle. Wasser enthält und nicht viel mehr als halb angefüllt ist, bis bei weiterem Einleiten keine Kohlensäureentwickelung mehr erfolgt. Die stark nach schwefliger Säure riechende Lösung bewahre in gut verschlossenem Glase.

Prüfung. Das schwefligsaure Natron, mit reiner Schwefelsäure zur Trockne verdampft, muss, unter reichlicher Entwickelung von schwefliger Säure, einen Rückstand liefern, dessen wässerige Lösung durch Schwefelwasserstoff bei Zusatz von etwas Salzsäure nicht verändert und beim Erwärmen mit einer mit Salpetersäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Ammon nicht gelb gefällt wird.

Anwendung. Die schweflige Säure hat ein grosses Bestreben durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen. Sie ist daher eines unserer kräftigsten Reductionsmittel. Ebenso wirkt das haltbarere schwefligsaure Natron bei Säurezusatz. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung der Arsensäure in arsenige Säure, der Chromsäure in Chromoxyd und des Eisenoxyds in Eisenoxydul.

§. 49.

8. Salpetrigsaures Kali, KO,NO$_3$, — [KNO_2].

Bereitung. Man schmelzt in einer eisernen Pfanne 1 Thl. Salpeter, setzt dazu 2 Thle. Blei und rührt beständig mit einem eisernen Stabe um. Schon in dunkler Glühhitze oxydirt sich das Blei grösstentheils und vertheilt sich zu einem gelben Pulver. Um auch den letzten Rest zu oxydiren, steigert man die Hitze bis zum sichtbaren Glühen und erhält darin eine halbe Stunde. — Die erkaltete Masse laugt man mit kaltem Wasser aus, filtrirt und leitet Kohlensäure in das Filtrat. Hierdurch wird fast alles in Lösung übergegangene Bleioxyd gefällt, den letzten Rest fällt man durch ein wenig Schwefelwasserstoffwasser. Nach dem Abfiltriren concentrire man ziemlich stark, lasse den unzersetzt gebliebenen Salpeter auskrystallisiren, dampfe die Flüssigkeit, zuletzt unter Umrühren, zur Trockne ein und erhitze — um etwa gebildetes unterschwefligsaures Kali zu zerstören — zum Schmelzen (Aug. Stromeyer).

1 Theil löse in 2 Theilen Wasser auf, neutralisire die Flüssigkeit vorsichtig mit Essigsäure und filtrire, wenn nöthig.

Prüfung. Das salpetrigsaure Kali muss bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure Stickoxydgas in reichlicher Menge entwickeln.

Anwendung. Das salpetrigsaure Kali ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts, in dessen Lösungen es einen Niederschlag von salpetrigsaurem Kobaltoxyd-Kali bewirkt; es dient ferner bei Gegenwart von freier Säure zum Freimachen des Jods in seinen Verbindungen.

§. 50.

9. **Zweifach-chromsaures Kali,** $KO, 2CrO_3$, — *[$K_2 Cr_2 O_7$].*

Bereitung. Man krystallisirt das im Handel vorkommende Salz um und löst 1 Thl. in 10 Thln. Wasser. Die Lösung des sauren chromsauren Kalis mit Salzsäure und etwas Alkohol erhitzt, muss eine grüne Lösung liefern, welche durch Chlorbaryum nicht getrübt wird.

Anwendung. Das chromsaure Kali zersetzt durch doppelte Affinität die meisten löslichen Metalloxydsalze. Die entstehenden Niederschläge der chromsauren Metalloxyde sind grösstentheils sehr schwer löslich und zeigen oft so eigenthümliche Färbungen, dass die Metalle leicht daran zu erkennen sind. Wir bedienen uns des chromsauren Kalis hauptsächlich zur Prüfung auf Blei, auch zur Unterscheidung und Trennung des Baryts und Strontians.

§. 51.

10. **Saures metantimonsaures Kali** (körniges antimonsaures Kali), $KO, HO, SbO_5 + 6$ aq., — *[$K_2 H_2 Sb_2 O_7 + 6$ aq.].*

Bereitung. Man trägt in kleinen Antheilen ein Gemenge aus gleichen Theilen gepulvertem Brechweinstein und Salpeter in einen glühenden Tiegel ein. Nachdem die Masse verbrannt ist, wird sie noch $^1/_4$ Stunde lang mässig geglüht, wobei sie anfangs etwas schäumt, zuletzt aber ruhig schmilzt. Man nimmt nun den Tiegel aus dem Feuer und zieht nach hinlänglichem Erkalten die Masse mit warmem Wasser aus. Sie lässt sich leicht herausspülen und setzt ein schweres weisses Pulver ab, von welchem die Flüssigkeit abgegossen wird (Brunner). Man wäscht dasselbe mit etwas kaltem Wasser, erhitzt einen Theil mit 200 Theilen Wasser kurze Zeit zum Sieden, lässt erkalten und filtrirt.

Prüfung und *Anwendung.* Das saure metantimonsaure Kali ist in Wasser ganz schwer löslich; es erfordert in der Siedhitze 90, in der Kälte 250 Thle. Die nach obiger Vorschrift bereitete Auflösung hält sich ziemlich lange unverändert. Sie muss klar und von neutraler Reaction sein; sie darf mit Chlorkalium- sowie mit Chlorammoniumlösung keine Niederschläge geben, mit Chlornatriumlösung aber muss

sie einen krystallinischen Niederschlag liefern. Das saure metantimonsaure Kali — gewöhnlich schlechthin antimonsaures Kali genannt — dient als ein sehr gutes Reagens auf Natron, erfordert aber grosse Vorsicht in der Anwendung, vergl. §. 90.

§. 52.

11. Molybdänsaures Ammon, NH_4O, MoO_3, — $[(NH_4)_2 Mo O_4]$ **in Salpetersäure gelöst.**

Bereitung. Man reibt Molybdänglanz mit etwa seinem gleichen Volum groben, mit Salzsäure ausgewaschenen Quarzsandes zu mässig feinem Pulver und erhitzt dies, im Kleinen in einer flachen Platinschale, im Grossen in einer Muffel, unter öfterem Umrühren zum gelinden Glühen, bis das Gemenge eine citronengelbe (nach dem Erkalten weisse) Farbe angenommen hat. Den Rückstand zieht man mit wässerigem Ammon aus, verdampft das Filtrat, glüht den Rückstand schwach, bis die Masse gelb oder weiss geworden und digerirt diese dann mit Salpetersäure einige Tage im Wasserbade, um die fast immer im Erz enthaltene Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand überzuführen. Nachdem die Salpetersäure verdampft, löst man den Rückstand — oder auch käufliche reine Molybdänsäure — in 4 Thln. wässerigem Ammon, filtrirt schnell und giesst die Lösung in 15 Gewthle. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht. — Man lässt die Lösung an einem gelinde warmen Orte mehrere Tage stehen, auf dass etwa vorhandene Phosphorsäure sich als phosphor-molybdänsaures Ammon abscheidet, giesst die farblose Lösung von dem Niederschlage ab und bewahrt sie zum Gebrauche auf. Bis 40° C. erwärmt scheidet sich aus ihr kein weisser Niederschlag (Molybdänsäure oder saures molybdänsaures Salz) aus, aber bei höherer Temperatur geschieht dies sogleich, wenn man nicht mehr Salpetersäure zusetzt (Eggertz).

Anwendung. Die Phosphorsäure und die Arsensäure bilden mit Molybdänsäure und Ammon eigenthümliche gelbe Verbindungen, welche in der salpetersauren Lösung des molybdänsauren Ammons so gut wie unlöslich sind. Die phosphorsaure Verbindung entsteht schon in der Kälte, die arsensaure erst beim Erhitzen. Es eignet sich daher das molybdänsaure Ammon sehr gut zur Auffindung jener Säuren, namentlich zur Entdeckung sehr kleiner Mengen von Phosphorsäure in sauren, Eisenoxyd, Thonerde und alkalische Erden enthaltenden Lösungen.

§. 53.

12. Chlorammonium oder **Salmiak,** NH_4Cl, — $[NH_4 Cl]$.

Bereitung. Man wähle käuflichen sublimirten weissen Salmiak. Enthält er Eisen, so muss er gereinigt werden. Man setzt zu dem Be-

hufe der siedenden Auflösung etwas Chlorwasser zu, bis etwa vorhandenes Eisenchlorür in Chlorid übergeführt ist, dann wässeriges Ammoniak bis zur deutlich alkalischen Reaction. Man erhitzt, bis die Flüssigkeit kaum mehr alkalisch reagirt, lässt den entstehenden Niederschlag sich absetzen, filtrirt und bringt zur Krystallisation. Einen Theil des Salzes löst man zum Gebrauche in 8 Thln. Wasser.

Prüfung. Auf einem Platinblech verdampft, muss die Salmiaklösung einen Rückstand hinterlassen, der sich bei weiterem Erhitzen vollständig verflüchtigt. Schwefelammonium darf sie nicht verändern. Ihre Reaction sei neutral.

Anwendung. Der Salmiak findet in der Analyse eine sehr häufige Anwendung. Er dient hauptsächlich dazu, gewisse Oxyde, z. B. Manganoxydul, Magnesia, — oder Salze, z. B. weinsteinsauren Kalk, in Auflösung zu erhalten, wenn andere Oxyde oder Salze durch Ammon oder ein anderes Reagens niedergeschlagen werden. Diese Anwendung gründet sich auf die Neigung der Ammonsalze, mit anderen Salzen Doppelverbindungen zu bilden. Ferner dient der Salmiak zur Unterscheidung mancher im Uebrigen ähnlicher Niederschläge, z. B. der in Salmiak fast unlöslichen basisch phosphorsauren Ammon-Magnesia von anderen Magnesianiederschlägen. Endlich wendet man ihn an zur Fällung verschiedener in Kalilauge löslicher, in Ammoniak unlöslicher Körper aus ihren kalischen Lösungen, z. B. der Thonerde, des Chromoxyds. Der Salmiak setzt sich nämlich mit dem Kali um, es bildet sich Chlorkalium, Wasser und Ammoniak. Der Salmiak findet ferner specielle Anwendung zur Fällung des Platins als Platinsalmiak.

§. 54.

13. Cyankalium, $KC_2N = KCy$, — *[KCN]*.

Bereitung. Man erhitzt käufliches, von schwefelsaurem Kali völlig freies Blutlaugensalz unter Umrühren gelinde, bis sein Krystallwasser vollständig ausgetrieben ist, zerreibt es alsdann, mengt 8 Thle. des trocknen Pulvers mit 3 Thln. ganz trocknen kohlensauren Kalis, schmelzt das Gemenge in einem bedeckten hessischen, besser eisernen Tiegel, bis die Masse schwache Rothglühhitze angenommen hat, klar geworden ist, und eine durch Eintauchen eines erwärmten Glasstabes oder Eisenstäbchens herausgenommene Probe vollkommen weiss erscheint. Alsdann nimmt man den Tiegel aus dem Feuer, stösst ihn sanft auf, lässt ihn etwas abkühlen, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, und giesst endlich das geschmolzene Cyankalium in ein erwärmtes, hohes, tiegelförmiges Gefäss von blankem Eisen oder Silber, oder auch in einen mässig heissen hessischen Tiegel aus und lässt an einem etwas warmen Orte langsam erkalten. Bei dem Ausgiessen hat man Sorge zu tragen, dass von dem am Boden des Tiegels befindlichen, in fein zertheilter

Form ausgeschiedenen Kohleneisen nichts mit ausfliesst. Das erhaltene Cyankalium ist zur Anwendung in der Analyse recht gut geeignet, obgleich es kohlensaures und cyansaures Kali enthält, welches letztere sich beim Auflösen in Wasser in kohlensaures Ammon und kohlensaures Kali verwandelt: $KO,C_2NO + 4HO = KO,CO_2 + NH_4O,CO_2$, — [$2(KCNO) + 4H_2O = K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3$]. Man hebt das, bekanntlich sehr giftige, Cyankalium in einem gut schliessenden Glase in fester Form auf und löst erst beim Gebrauche 1 Thl. in etwa 4 Thln. Wasser ohne Erwärmen auf. — Anstatt des Cyankaliums kann auch das jetzt vielfach dargestellte Cyannatrium-Kalium gebraucht werden, welches in gleicher Weise wie das Cyankalium durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. entwässertem Ferrocyankalium und 1 Thl. reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron dargestellt wird.

Prüfung. Das Cyankalium sei milchweiss, von Kohleneisen frei und in Wasser klar löslich. Es darf keine Kieselsäure und kein Schwefelkalium enthalten. Seine Lösung muss demnach durch Bleisalze rein weiss gefällt werden und, mit Salzsäure übersättigt*) und abgedampft, einen in Wasser klar löslichen Rückstand liefern. Mit reinem kohlensaurem Natron in einer Röhre von arsenfreiem Glase im langsamen Strome trocknen kohlensauren Gases geschmolzen darf es keine Spur eines Arsenspiegels geben, vergl. §. 132. 12.

Anwendung. Das nach der beschriebenen Art bereitete Cyankalium bewirkt in der Lösung der meisten Metalloxydsalze in Wasser unlösliche Niederschläge von Cyanmetallen, Oxydhydraten oder kohlensauren Salzen. Von diesen sind die ersteren in Cyankalium löslich. Sie lassen sich demnach von den Oxydhydraten u. s. w., die sich in Cyankalium nicht lösen, durch einen weiteren Zusatz des Reagens scheiden. Von den Cyanmetallen werden einige, auch bei Anwesenheit freier Blausäure und beim Kochen, stets als Cyankalium-Cyanmetalle gelöst, andere vereinigen sich mit Cyan zu neuen Radicalen und bleiben als solche mit Kalium verbunden in Lösung. Die gewöhnlichsten Verbindungen letzterer Art sind das Kobaltidcyankalium, das Ferro- und Ferridcyankalium. Sie unterscheiden sich von den Cyandoppelverbindungen der anderen Art besonders dadurch, dass verdünnte Säuren daraus die Cyanmetalle nicht abscheiden. Es lassen sich also durch Cyankalium auch die solche Verbindungen eingehenden Metalle von allen denjenigen unterscheiden, deren Cyanmetalle aus ihrer Lösung in Cyankalium von Säuren gefällt werden. In der Analyse findet dieses Reagens eine wichtige Anwendung zur Scheidung des Nickels von Kobalt, sowie des Kupfers, dessen Schwefelverbindung es löst, vom Cadmium, dessen Schwefelverbindung es nicht löst.

---

*) Wobei Blausäure entweicht.

§. 55.

14. **Ferrocyankalium,** $2\,K, C_6 N_3 Fe = 2\,K, Cfy$, — $[K_4\,Fe(CN)_6]$, krystallisirt $2\,K, Cfy + 3\,aq.$, — $[K_4\,Fe(CN)_6 + 3\,aq.]$.

Bereitung. Das gelbe Blutlaugensalz kommt hinlänglich rein im Handel vor. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 12 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Ferrocyan bildet mit den meisten Metallen in Wasser unlösliche, oft sehr eigenthümlich gefärbte Verbindungen. Sie entstehen, wenn Ferrocyankalium mit löslichen Metalloxydsalzen, Chloriden u. s. w. zusammenkommt, indem das Kalium mit den Metallen die Stelle tauscht. Die charakteristischsten Färbungen zeigen das Ferrocyankupfer und das Eisenferrocyanid, daher das Ferrocyankalium besonders als Reagens auf Kupfer- und Eisenoxyd Anwendung findet.

§. 56.

15. **Ferridcyankalium,** $3\,K, C_{12} N_6 Fe_2 = 3\,K, Cfdy$, — $[K_6\,Fe_2(CN)_{12}]$.

Bereitung. Man leite in eine Auflösung von 1 Thl. gelbem Blutlaugensalz in 10 Thln. Wasser unter häufigem Umrühren Chlorgas und zwar genau so lange, bis die Farbe der Flüssigkeit bei durchfallendem Lichte (am besten Kerzenlichte) schön dunkelroth ist und eine Probe der Flüssigkeit, zu Eisenchloridlösung gesetzt, dieselbe nicht mehr blau fällt, sondern rothbraun färbt. Alsdann dampfe man die Flüssigkeit gegen Tageslicht geschützt in einer Schale auf $^1/_4$ ihres Gewichtes ein und lasse krystallisiren. Die Mutterlauge liefert, eingedampft, noch eine zweite brauchbare Krystallisation. — Sämmtliche erhaltene Krystalle löse man in 3 Thln. Wasser, filtrire wenn nöthig, dampfe rasch auf die Hälfte ein und lasse aufs Neue krystallisiren. Von den erhaltenen prächtig rothen Krystallen löst man, am besten vor jedesmaligem Gebrauche, einige in etwas Wasser auf. Die Lösung, welche sich unter dem Einflusse des Tageslichtes unter Absatz eines blauen Niederschlages und Bildung von Ferrocyankalium zersetzt, darf, wie schon erwähnt, Eisenchloridlösung nicht blau färben oder fällen.

Anwendung. Das Ferridcyankalium zersetzt sich mit Metalloxydlösungen auf dieselbe Art wie das Ferrocyankalium. Von den Ferridcyanmetallen ist das Eisenferridcyanür durch seine Farbe besonders charakterisirt, daher wir das Ferridcyankalium vorzugsweise als Reagens auf Eisenoxydul gebrauchen.

§. 57.

16. Rhodankalium oder Schwefelcyankalium, K, C_2NS_2 oder K, CyS_2, — [KCNS].

Bereitung. Man bringt in ein verschliessbares eisernes Gefäss eine Mischung von 46 Thln. wasserfreiem gelbem Blutlaugensalz, 17 Thln. kohlensaurem Kali und 32 Thln. Schwefel, erhitzt bei gelindem Feuer zum Schmelzen, erhält bei dieser Temperatur, bis die am Anfang sich stark aufblähende Masse ruhig und klar fliesst, und gibt zu Ende der Operation eine schwache Glühhitze, um das gebildete unterschwefligsaure Kali zu zerstören. Die auf eine blanke Eisenplatte ausgegossene Masse zerstösst man und kocht sie wiederholt mit Weingeist von 80 bis 90 Proc. aus. Beim Erkalten schiesst das Rhodankalium in farblosen Krystallen an. Den Rest erhält man durch Abdestilliren des Weingeistes aus der Mutterlauge. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung und *Anwendung.* Das Rhodankalium dient zur Entdeckung des Eisenoxyds, dessen Gegenwart es mit grösster Empfindlichkeit und Schärfe anzeigt, so dass es in dieser Hinsicht allen anderen Reagentien vorzuziehen ist, ferner zur Entdeckung und Abscheidung des Kupfers, welches es aus seinen mit schwefliger Säure versetzten Oxydsalzlösungen als weisses Kupferrhodanür fällt. — Die Lösung des Rhodankaliums muss, mit verdünnter vollkommen reiner Salzsäure versetzt, farblos bleiben.

b. Salze der alkalischen Erden.

§. 58.

1. Chlorbaryum, BaCl, — [$BaCl_2$], krystallisirt BaCl + 2 aq., — [$BaCl_2$ + 2 aq.].

Bereitung. a. Aus Schwerspath. — Man zerreibe rohes Schwefelbaryum (durch längeres Glühen von 8 Thln. Schwerspathpulver, 2 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Colophonium zu erhalten), bringe etwa $^9/_{10}$ davon mit der vierfachen Menge Wasser zum Kochen und versetze mit Salzsäure, bis kein Aufbrausen von Schwefelwasserstoff mehr entsteht und die Flüssigkeit schwach sauer reagirt. Alsdann füge man das letzte Zehntel des Schwefelbaryums hinzu, koche noch eine Weile, filtrire, versetze mit Salzsäure bis eben zur sauren Reaction, erwärme längere Zeit, filtrire und bringe zur Krystallisation. Die getrockneten Krystalle löse wieder in Wasser auf und bringe neuerdings zur Krystallisation.

b. Aus Witherit. — Man übergiesse 1 Thl. gepulverten Witherit mit 10 Thln. Wasser und füge allmählich Salzsäure zu, bis der Witherit fast gelöst ist. Man trage jetzt noch etwas fein zerriebenen Witherit ein, erhitze unter öfterem Umrühren, bis die Flüssigkeit nicht mehr oder kaum mehr sauer reagirt, füge etwas Schwefelbaryumlösung zu, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, und verfahre dann wie bei a.

Zum Gebrauche löse man 1 Thl. Chlorbaryum in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Das Chlorbaryum darf Pflanzenfarben nicht verändern, seine Lösung darf weder durch Schwefelwasserstoff (nach dem Ansäuern mit Salzsäure) noch durch Schwefelammonium gefärbt oder gefällt werden. Reine Schwefelsäure muss daraus alles Feuerbeständige niederschlagen, so dass die abfiltrirte Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, nicht den geringsten Rückstand lässt. Sollte sich bei dieser Prüfung ein Rückstand (schwefelsaurer Strontian oder Kalk) zeigen, so reinigt man das Chlorbaryum in der Art, dass man es in 2 Thln. heissen Wassers löst, die Lösung mit dem doppelten Volum Weingeist mischt, das Krystallpulver mit Weingeist auswäscht und trocknet.

Anwendung. Der Baryt bildet mit manchen Säuren lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen. Es können daher die ersteren Säuren, welche von Chlorbaryum nicht gefällt werden, von den letzteren, in deren Salzlösungen durch Chlorbaryum Niederschläge entstehen, unterschieden werden. Die gefällten Barytniederschläge zeigen zu Säuren ein verschiedenes Verhalten. Indem wir solche auf die Niederschläge einwirken lassen, können wir demnach die Gruppe der fällbaren Säuren wieder in Abtheilungen bringen, gewisse Säuren aber direct erkennen. Das Chlorbaryum ist durch seine Anwendbarkeit zur Unterscheidung der Säuregruppen, wie auch insbesondere zur Entdeckung der Schwefelsäure, eins unserer wichtigsten Reagentien.

§. 59.

2. Salpetersaurer Baryt, BaO,NO_5, — $[Ba(NO_3)_2]$.

Bereitung. Man behandelt kohlensauren Baryt, sei es Witherit, sei es aus Schwefelbaryumlösung durch kohlensaures Natron gefällten, mit verdünnter chlorfreier Salpetersäure und verfährt im Uebrigen genau so wie bei der Bereitung des Chlorbaryums aus Witherit. Zum Gebrauche löse 1 Thl. in 15 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des salpetersauren Baryts darf durch Silberlösung nicht getrübt werden, im Uebrigen ist die Prüfung wie bei Chlorbaryum vorzunehmen.

Anwendung. Man bedient sich des salpetersauren Baryts statt des Chlorbaryums, wenn man kein Chlormetall in die Flüssigkeit bringen will.

§. 60.

3. Kohlensaurer Baryt, BaO,CO_2, — $[BaCO_3]$.

Bereitung. Löse krystallisirtes Chlorbaryum in Wasser, erhitze zum Kochen und füge so lange eine Lösung von mit etwas Ammoniak versetztem kohlensaurem Ammon zu, als noch ein Niederschlag entsteht, lasse absitzen, decantire 5- bis 6mal, bringe den Niederschlag auf ein Filter, wasche aus, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird, reibe alsdann den Niederschlag mit Wasser zu einer dicklichen Milch an und hebe diese zum Gebrauche auf. Dass sie vor demselben aufgeschüttelt werden muss, bedarf nicht der Erwähnung.

Prüfung. Aus der verdünnten, nicht zu sauren salzsauren Lösung des kohlensauren Baryts muss durch reine Schwefelsäure alles Feuerbeständige gefällt werden (vergl. Barythydrat, §. 36).

Anwendung. Der kohlensaure Baryt zersetzt manche Metalloxydauflösungen, z. B. die des Eisenoxyds, der Thonerde, vollständig, so zwar, dass sich alles Oxyd als Hydrat und basisches Salz niederschlägt, während andere Metallsalze durch denselben nicht gefällt werden. Er bietet daher ein Mittel, jene von diesen zu scheiden, und ist zur Trennung des Eisenoxyds und der Thonerde von Manganoxydul, Zinkoxyd, Kalk, Magnesia u. s. w. ein ausgezeichnetes Mittel. Man beachte nur, dass die Salze keine schwefelsauren sein dürfen, denn aus solchen werden auch die letzteren Basen durch kohlensauren Baryt gefällt.

§. 61.

4. Schwefelsaurer Kalk, CaO,SO_3, — $[CaSO_4]$, krystallisirt $CaO,SO_3 + 2$ aq., — $[CaSO_4 + 2aq.]$.

Bereitung. Man digerire und schüttele gepulverten krystallisirten Gyps (Marienglas) längere Zeit mit Wasser, lasse absitzen und bewahre die klare Flüssigkeit zum Gebrauche auf.

Anwendung. Der schwefelsaure Kalk bietet — als ein schwer lösliches Salz — ein bequemes Mittel dar, wenn es sich darum handelt, eine in bestimmter Art verdünnte Lösung eines Kalksalzes oder eines schwefelsauren Salzes anzuwenden. Als verdünnte Kalksalzlösung wendet man ihn an zur Entdeckung der Oxalsäure, als verdünnte Lösung eines schwefelsauren Salzes aber bietet er ein sehr geeignetes Mittel zur Unterscheidung des Baryts, Strontians und Kalkes.

§. 62.

5. **Chlorcalcium**, CaCl, — *[CaCl₂]*, krystallisirt CaCl + 6 aq., — *[CaCl₂ + 6 aq.]*.

Bereitung. Man verdünne 1 Thl. reine Salzsäure mit 6 Thln. Wasser, trage Marmor oder Kreide ein, bis ein Theil ungelöst bleibt, füge etwas Kalkhydrat und dann so lange Schwefelwasserstoffwasser zu, bis eine abfiltrirte Probe durch Schwefelammonium nicht mehr verändert wird. Man lasse bei Luftabschluss 12 Stunden in gelinder Wärme stehen, filtrire, neutralisire genau, concentrire durch Abdampfen, filtrire wenn nöthig und lasse krystallisiren. Die Krystalle lasse abtropfen und löse 1 Thl. derselben in 5 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Chlorcalciumlösung muss neutral sein, darf weder durch Schwefelwasserstoff (nach dem Ansäuern mit Salzsäure) noch durch Schwefelammonium gefärbt oder gefällt werden und mit Kali- oder Kalkhydrat vermischt kein Ammoniak entbinden.

Anwendung. Das Chlorcalcium wirkt ähnlich dem Chlorbaryum und findet auch eine analoge Anwendung. Wird nämlich dieses zur Gruppentheilung der unorganischen Säuren gebraucht, so dient jenes zur Gruppenunterscheidung bei den organischen Säuren, indem es einen Theil derselben nicht niederschlägt, einen anderen aber fällt. Wie bei den Barytniederschlägen, so geben auch bei den unlöslichen Kalksalzen die Bedingungen, unter welchen sie niedergeschlagen werden, Mittel zu weiterer Unterscheidung der Säuren an die Hand.

§. 63.

3. **Schwefelsaure Magnesia**, MgO,SO₃, — *[MgSO₄]*, krystallisirt MgO,SO₃ + 7 aq., — *[MgSO₄ + 7 aq.]*.

Bereitung. Man löse käufliches Bittersalz, welches — im Falle es nicht völlig rein sein sollte — umzukrystallisiren ist, in 10 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Die schwefelsaure Magnesia muss neutral reagiren. Ihre mit einer genügenden Menge Chlorammonium versetzte Lösung darf durch Ammoniak, durch kohlensaures und durch oxalsaures Ammon, sowie durch Schwefelammonium im Laufe einer halben Stunde nicht getrübt oder gefärbt werden.

Anwendung. Die schwefelsaure Magnesia dient fast ausschliesslich zur Erkennung der Phosphorsäure und Arsensäure, da sie aus den wässerigen Lösungen ihrer Salze bei Gegenwart von Salmiak und Ammon fast unlösliche, in ihrem Verhalten sehr charakteristische Doppelsalze (basisch-phosphorsaure, beziehungsweise basisch-arsensaure

Ammon-Magnesia) fällt. Die schwefelsaure Magnesia wird ausserdem zur Prüfung des Schwefelammoniums gebraucht (s. §. 40).

c. Salze der Oxyde der Schwermetalle.

§. 64.

1. Schwefelsaures Eisenoxydul, FeO, SO_3, — *[$FeSO_4$]*, **krystallisirt** $FeO, SO_3 + 7$ aq., — *[$FeSO_4 + 7$ aq.]*.

Bereitung. Man erwärme eine überschüssige Menge rostfreier Nägel oder Eisendrahtes mit verdünnter Schwefelsäure, bis sich kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die hinlänglich eingeengte Lösung, setze ihr einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu und lasse erkalten. Die erhaltenen Krystalle werden mit Wasser, welchem man sehr wenig Schwefelsäure zusetzt, abgewaschen, alsdann getrocknet und aufbewahrt. Sehr gut lässt sich das schwefelsaure Eisenoxydul auch aus der Lösung bereiten, welche man bei der Entwickelung des Schwefelwasserstoffs durch Behandlung von Schwefeleisen mit verdünnter Schwefelsäure erhält.

Prüfung. Das schwefelsaure Eisenoxydul muss schön blassgrüne Krystalle darstellen. Solche, welche durch Lufteinwirkung mehr oder weniger oxydirt sind und beim Behandeln mit Wasser unter Zurücklassung basisch schwefelsauren Eisenoxyds eine bräunlich gelbe Lösung liefern, sind zu verwerfen. — Die Lösung des Eisenvitriols darf, nach Zusatz von etwas Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff nicht schwärzlich gefärbt oder gefällt werden.

Anwendung. Das schwefelsaure Eisenoxydul hat eine grosse Neigung in schwefelsaures Eisenoxyd überzugehen, also Sauerstoff aufzunehmen. Es wirkt daher als ein kräftiges Reductionsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Reduction der Salpetersäure, aus welcher es Stickstoffoxyd abscheidet, indem es ihr 3 Aeq. Sauerstoff entzieht. Da diese Zersetzung von dem Entstehen einer ganz eigenthümlichen, intensiv braunschwarz gefärbten Verbindung des Stickoxyds mit unzersetztem Eisenoxydulsalz begleitet wird, so ist die genannte Reaction zur Entdeckung der Salpetersäure eine besonders charakteristische und empfindliche. Das schwefelsaure Eisenoxydul dient ausserdem zur Entdeckung der Ferridcyanwasserstoffsäure, mit der es eine Art Berlinerblau erzeugt, und zur Ermittelung des Goldes, welches dadurch aus seinen Lösungen metallisch gefällt wird.

§. 65.

2. Eisenchlorid, Fe_2Cl_3, — *[Fe_2Cl_6]*.

Bereitung. Man behandle in einem geräumigen Kolben kleine eiserne Nägel mit reiner Salzsäure von 1,11 specif. Gew., gegen Ende

unter Erwärmen, bis sich auch bei Ueberschuss von Eisen kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, filtrire die Lösung in einen anderen Kolben, verdünne mit etwa dem doppelten Volum Wasser, leite so lange unter öfterem Umschütteln Chlorgas ein, bis eine Probe von Ferridcyankaliumlösung nicht mehr blau gefällt wird, erwärme, bis der Ueberschuss des Chlors entwichen ist, verdünne bis zum 20fachen Gewichte des gelösten Eisens und hebe zum Gebrauche auf.

Prüfung. Die Eisenchloridlösung darf keine überschüssige Säure enthalten, eine verdünnte Probe derselben muss also, beim Umrühren mit einem in Salmiakgeist getauchten Stäbchen, einen beim Umschütteln nicht verschwindenden Niederschlag geben. Ferridcyankalium darf sie nicht blau färben.

Anwendung. Das Eisenchlorid dient zur weiteren Gruppentheilung der durch Chlorcalcium nicht fällbaren organischen Säuren, da es mit benzoësauren und bernsteinsauren Salzen Niederschläge erzeugt, essigsaure und ameisensaure Salze aber in der Kälte nicht fällt. Die neutralen Eisenoxydsalze dieser letzteren Säuren lösen sich mit intensiv rother Farbe in Wasser, es gibt daher das Eisenchlorid auch zu ihrer Erkennung ein brauchbares Mittel ab. — Ueber die Anwendung desselben zur Zerlegung phosphorsaurer alkalischer Erden, wozu es ausserordentlich geeignet ist, vergl. Phosphorsäure im Abschnitt III. Das Eisenchlorid dient endlich zur Entdeckung der Ferrocyanwasserstoffsäure, mit der es Berlinerblau erzeugt.

§. 66.

3. Salpetersaures Silberoxyd, AgO, NO_5, — [$AgNO_3$].

Das salpetersaure Silberoxyd findet sich sehr rein im Handel. Man löse 1 Thl. des meist geschmolzen vorkommenden Salzes in 20 Thln. Wasser auf.

Prüfung. Aus der Auflösung des salpetersauren Silberoxyds, deren Reaction neutral sein soll, muss durch verdünnte Salzsäure alles Feuerbeständige gefällt werden, so dass die von dem Chlorsilber abfiltrirte Flüssigkeit, auf einem Uhrglase verdampft, keinen Rückstand lässt und von Schwefelwasserstoff nicht gefällt oder gefärbt wird.

Anwendung. Das Silberoxyd liefert mit manchen Säuren in Wasser lösliche, mit anderen unlösliche Verbindungen, daher das salpetersaure Silberoxyd, wie das Chlorbaryum, zur Gruppenbestimmung der Säuren gebraucht werden kann.

Von den unlöslichen Silberverbindungen sind die meisten in verdünnter Salpetersäure löslich, das Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan- und Schwefelsilber aber werden davon nicht aufgenommen. Es ist daher das salpetersaure Silberoxyd ein treffliches Mittel, die den zuletzt genannten Silberverbindungen entsprechenden

Wasserstoffsäuren von allen anderen Säuren zu unterscheiden und zu trennen. — Da viele von den in Wasser unlöslichen Silbersalzen eine eigenthümliche Farbe (chromsaures, arseniksaures Silberoxyd), oder ein besonderes Verhalten zu anderen Reagentien, oder beim Erhitzen (ameisensaures Silberoxyd) zeigen, so ist das salpetersaure Silberoxyd auch zur bestimmten Erkennung einzelner Säuren von grosser Wichtigkeit.

§. 67.

4. Essigsaures Bleioxyd, $PbO, C_4H_3O_3 = PbO, \bar{A}$, — *[$Pb(C_2H_3O_2)_2$]*; krystallisirt $PbO, C_4H_3O_3 + 3$ aq., — *[$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,aq.$]*.

Die besseren Sorten des im Handel vorkommenden Bleizuckers sind genügend rein. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Der Bleizucker muss sich in Wasser, dem man einen oder zwei Tropfen Essigsäure zugesetzt hat, klar und zu einer farblosen Flüssigkeit lösen. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Feuerbeständige fällen. Vermischt man die Lösung des Bleizuckers mit kohlensaurem Ammon im Ueberschuss und filtrirt, so darf die Lösung nicht bläulich erscheinen (Kupfer).

Anwendung. Das Bleioxyd bildet mit sehr vielen Säuren in Wasser unlösliche, zum Theil eigenthümlich gefärbte oder durch charakteristisches Verhalten ausgezeichnete Verbindungen. Es bewirkt daher das essigsaure Bleioxyd in den Lösungen dieser Säuren oder ihrer Salze Niederschläge und trägt zur Charakterisirung und Ausmittelung mehrerer derselben wesentlich bei. So ist namentlich das chromsaure Bleioxyd durch seine gelbe Farbe, das phosphorsaure Bleioxyd durch sein eigenthümliches Verhalten vor dem Löthrohre, und das äpfelsaure Bleioxyd durch seine Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet.

§. 68.

5. Salpetersaures Quecksilberoxydul, Hg_2O, NO_5, — *[$Hg_2(NO_3)_2$]*, krystallisirt $Hg_2O, NO_5 + 2$ aq., — *[$Hg_2(NO_3)_2 + 2\,aq.$]*.

Bereitung. Man übergiesst in einer Porzellanschale 1 Thl. reines Quecksilber mit 1 Thl. reiner Salpetersäure von 1,2 specif. Gew., lässt 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen, trennt die entstandenen Krystalle von dem ungelösten Quecksilber und der Mutterlauge und löst sie in Wasser, dem man $^1/_{16}$ Salpetersäure zugesetzt hat, durch Abreiben in einer Reibschale. Die filtrirte Lösung bewahre in einer Flasche auf, deren Boden mit Quecksilber bedeckt ist.

Prüfung. Die Auflösung des salpetersauren Quecksilberoxyduls muss mit verdünnter Salzsäure einen starken weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür geben. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit soll mit

Schwefelwasserstoff keinen oder nur einen geringen schwarzen Niederschlag (Quecksilbersulfid) liefern.

Anwendung. Das salpetersaure Quecksilberoxydul wirkt dem entsprechenden Silbersalze analog. Es schlägt erstens viele Säuren nieder, insbesondere die Wasserstoffsäuren, und es dient zweitens zur Erkennung mehrerer leicht oxydirbarer Körper, z. B. der Ameisensäure, da die Oxydation derselben auf Kosten des Sauerstoffs des Quecksilberoxyduls von der sehr charakteristischen Ausscheidung metallischen Quecksilbers begleitet ist.

§. 69.

6. Quecksilberchlorid, HgCl, — *[$HgCl_2$].*

Es kommt im Handel hinlänglich rein vor. Zum Gebrauche löse man 1 Thl. in 16 Thln. Wasser.

Anwendung. Das Quecksilberchlorid bringt mit verschiedenen Säuren, z. B. mit der Jodwasserstoffsäure, eigenthümlich gefärbte Niederschläge hervor, und kann somit zu ihrer Erkennung benutzt werden. — Wichtig ist seine Anwendung zur Entdeckung des Zinns, wenn solches als Chlorür in Lösung ist. Die kleinste Menge des letzteren veranlasst nämlich beim Zugiessen von überschüssigem Quecksilberchlorid eine Ausscheidung von in Wasser unlöslichem Quecksilberchlorür. In ähnlicher Weise dient das Quecksilberchlorid auch zur Entdeckung der Ameisensäure.

§. 70.

7. Schwefelsaures Kupferoxyd, CuO, SO_3, — *[$CuSO_4$]*, krystallisirt $CuO, SO_3 + 5$ aq., — *[$CuSO_4 + 5 aq.$].*

Bereitung. Sehr reinen Kupfervitriol erhält man aus dem in dem Kolben bleibenden Rückstande von der Bereitung des schwefligsauren Natrons (§. 48). Man übergiesst denselben mit Wasser, erhitzt, filtrirt, erhitzt nach Zusatz einer geringen Menge Salpetersäure einige Zeit zum Sieden, lässt krystallisiren und reinigt das Salz durch Umkrystallisiren. Zum Gebrauche löst man 1 Thl. in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Aus der Kupfervitriollösung soll durch Schwefelwasserstoff alles Fällbare niedergeschlagen werden, so zwar, dass das Filtrat bei Zusatz von Ammon und Schwefelammonium nicht verändert wird.

Anwendung. Das schwefelsaure Kupferoxyd findet in der qualitativen Analyse zur Fällung der Jodwasserstoffsäure als Kupferjodür Anwendung. Zu diesem Behufe muss die Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol mit $2^1/_2$ Thln. schwefelsaurem Eisenoxydul versetzt werden, sonst scheidet sich die Hälfte des Jods in freiem Zustande aus. Das Eisenoxydul geht dabei in Oxyd über, indem es das Kupferoxyd zu Oxydul

reducirt. — Der Kupfervitriol dient ausserdem zur Entdeckung der arsenigen und Arsensäure, sowie der löslichen Ferrocyanverbindungen.

§. 71.

8. Zinnchlorür, $SnCl$, — *[$SnCl_2$]*, **krystallisirt $SnCl + 2$ aq.**, — *[$SnCl_2 + 2aq.$]*.

Bereitung. Man pulvere englisches Zinn durch Raspeln, oder indem man es in einer kleinen Porzellanschale schmelzt, alsdann vom Feuer nimmt und mit einem Pistill bis zum Erstarren reibt. Dieses Pulver koche man in einem Kolben längere Zeit mit concentrirter Salzsäure (wobei stets Sorge zu tragen, dass Zinn im Ueberschuss vorhanden ist), bis sich fast kein Wasserstoffgas mehr entwickelt, verdünne die Lösung mit der vierfachen Menge Wasser, dem etwas Salzsäure zugemischt ist, und filtrire. Die klare Lösung giesst man in ein Glas, in welchem sich kleine Stücke metallischen Zinns (oder ein Stanniolblatt) befinden, und bewahrt sie darin bei sorgfältigem Verschluss auf. Versäumt man diese Vorsichtsmaassregeln, so wird das Reagens bald unbrauchbar, indem das Chlorür unter Abscheidung weissen Oxychlorürs in Chlorid übergeht.

Prüfung. Das Zinnchlorür muss mit überschüssigem Quecksilberchlorid sogleich eine weisse Fällung von Quecksilberchlorür hervorbringen, mit Schwefelwasserstoff einen dunkelbraunen Niederschlag geben und von Schwefelsäure nicht gefällt oder getrübt werden. Erhitzt man 1 Vol. Zinnchlorürlösung mit etwa 10 Vol. rauchender Salzsäure, so darf sich die Flüssigkeit nicht bräunen (Arsen).

Anwendung. Die Neigung des Zinnchlorürs Sauerstoff aufzunehmen, also Zinnoxyd oder vielmehr, da sich das gebildete Oxyd mit der vorhandenen freien Salzsäure im Entstehungsmoment umsetzt, Zinnchlorid zu bilden, macht es zu einem der kräftigsten Reductionsmittel. Namentlich ist es auch sehr geeignet, Chlorverbindungen ihr Chlor theilweise oder ganz zu entziehen. Wir bedienen uns desselben im Gange der Analyse zur Entdeckung des Goldes und zur Prüfung auf Quecksilber.

§. 72.

9. Chlorwasserstoff-Platinchlorid, $HCl, PtCl_2$, — *[$2HCl, PtCl_4$]*, krystallisirt $HCl, PtCl_2 + 6$ aq., — *[$2HCl, PtCl_4 + 6aq.$]*.

Bereitung. Man übergiesse in einem enghalsigen Kolben durch andauerndes Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure gereinigte Platinspäne mit concentrirter Salzsäure und etwas Salpetersäure, erwärme gelinde längere Zeit und setze je zuweilen wieder etwas Salpetersäure

zu, bis alles Platin gelöst ist. Die Lösung verdampfe man unter wiederholtem Zusatz von Salzsäure im Wasserbade und löse den dickflüssigen Rückstand in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Lösung des Chlorwasserstoff-Platinchlorids, gewöhnlich Platinchlorid-Lösung genannt, muss, im Wasserbade verdampft, einen in Weingeist klar löslichen Rückstand liefern.

Anwendung. Das Platinchlorid bildet mit dem Chlorkalium und Chlorammonium, nicht aber mit dem Chlornatrium, sehr schwer lösliche Doppelsalze. Es dient daher zur Erkennung des Ammons und des Kalis und ist für das letztere fast unser bestes Reagens auf nassem Wege.

§. 73.

10. Natrium-Palladiumchlorür, $NaCl, PdCl$, — *[$2 NaCl, PdCl_2$].*

Man löse 5 Thle. Palladium in Königswasser (vergl. §. 72), setze 6 Thle. reines Chlornatrium zu, verdampfe im Wasserbade zur Trockne und löse 1 Thl. des zurückbleibenden Doppelsalzes in 12 Thln. Wasser auf. — Die bräunliche Lösung bietet ein treffliches Mittel zur Entdeckung und Abscheidung des Jods.

§. 74.

11. Chlorwasserstoff-Goldchlorid, $HCl, AuCl_3$, — *[$HCl, AuCl_3$]*, krystallisirt $HCl, AuCl_3 + 6 aq$, — *[$HCl, AuCl_3 + 3 aq$.]*

Bereitung. Man übergiesse in einem Kölbchen fein zerschnittenes Gold, welches sowohl mit Silber als mit Kupfer legirt sein darf, mit überschüssigem Königswasser und erwärme gelinde, bis sich nichts mehr löst; dann verdünne man die Lösung mit 10 Thln. Wasser. War das Gold mit Kupfer legirt, was man an dem braunrothen Niederschlag erkennt, welchen Ferrocyankalium in einer mit Wasser verdünnten Probe der Lösung hervorbringt, so versetzt man die kupferhaltige Goldsolution mit Eisenvitriollösung im Ueberschuss. Das Gold wird reducirt und scheidet sich als feines braunschwarzes Pulver ab; man wäscht es in einem Kölbchen aus, löst es neuerdings in Königswasser, dampft die Lösung unter wiederholtem Salzsäurezusatz im Wasserbade ab und löst den beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Rückstand in 30 Thln. Wasser. War das Gold mit Silber legirt, so bleibt dieses bei der Behandlung mit Königswasser als Chlorsilber zurück. Man verdampft alsdann gleich die erste Lösung unter wiederholtem Salzsäurezusatz im Wasserbade und löst den Rückstand zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das in der Chlorwasserstoff-Goldchloridlösung, welche auch den Namen saure Goldchloridlösung führt, enthaltene Goldchlorid hat eine grosse Neigung, sein Chlor abzugeben; es verwandelt daher leicht Chlorüre in Chloride, Oxydule unter Mitwirkung von Wasser in

Oxyde. Diese Oxydationen geben sich gewöhnlich durch eine Ausscheidung regulinischen Goldes in Form eines braunschwarzen Pulvers zu erkennen. Im Gange der Analyse dient das Chlorwasserstoff-Goldchlorid nur zur Erkennung des Zinnoxyduls, in dessen Lösungen es eine braunrothe oder purpurrothe Färbung oder Fällung erzeugt.

V. Farbstoffe und indifferente Pflanzensubstanzen.

§. 75.

1. Reagenspapiere:

α. Blaues Lackmuspapier.

Bereitung. Man digerirt einen Theil käuflichen Lackmus mit 6 Thln. Wasser, filtrirt, theilt die intensiv blaue Flüssigkeit in 2 Theile, sättigt in der einen Hälfte das freie Alkali, indem man wiederholt mit einem in sehr verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstabe umrührt, bis die Farbe roth erscheint, mischt die noch blaue Hälfte hinzu, giesst alles in eine Schale und zieht Streifen feinen, ungeleimten Papiers durch die Tinctur. Zum Trocknen hängt man die Streifen an Fäden auf. Das Lackmuspapier muss gleichmässig, weder zu hell noch zu dunkel gefärbt sein. Es muss von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Anwendung. Die im Lackmus enthaltenen rothen Farbstoffe erscheinen im käuflichen Lackmus, in dem Wasserauszuge desselben und dem damit gefärbten Papier nur durch die Anwesenheit alkalischer Basen blau. — Kommt eines der blauen Präparate mit freier Säure in Berührung, so verbindet diese sich mit den Basen und in Folge dessen tritt die eigentliche Farbe der Lackmusfarbstoffe, die rothe, hervor. Das Lackmuspapier bietet daher ein treffliches Mittel zur Entdeckung freier Säuren. Schwache flüchtige Säuren vermögen die die blaue Farbe bedingenden Basen nur vorübergehend zu binden; bei ihrer Verflüchtigung tritt daher die blaue Farbe wieder hervor. Den Uebergang der blauen Farbe in Roth bewirken übrigens auch die löslichen neutralen Salze der meisten schweren Metalloxyde, was wohl zu beachten ist.

β. Geröthetes Lackmuspapier.

Bereitung. Man rührt blaue Lackmustinctur wiederholt mit einem in verdünnte Schwefelsäure getauchten Glasstäbchen um, bis ihre Farbe deutlich roth geworden. Mit dieser Tinctur tränkt man sodann Streifen ungeleimten Papiers. Sie müssen nach dem Trocknen deutlich roth sein.

Anwendung. Reine Alkalien und alkalische Erden, ebenso die Schwefelverbindungen ihrer Metalle, kohlensaure Alkalien, wie auch die löslichen Salze einiger anderer schwacher Säuren, namentlich der Borsäure, bieten den rothen Lackmusfarbstoffen Basen dar und veranlassen so wieder die Bildung blauer Verbindungen, wie solche im blauen Lackmus enthalten waren; die Lösungen jener bläuen daher das geröthete Lackmuspapier, und es dient dieses somit zur Erkennung der genannten Körper im Allgemeinen. Ammoniak bläut das Lackmuspapier nur vorübergehend, bei dessen Verflüchtigung tritt die rothe Farbe der Lackmusfarbstoffe wieder hervor.

γ. Curcumapapier.

Bereitung. Man digerirt und erwärmt einen Theil zerstossener Curcumawurzel mit 6 Thln. schwachen Weingeistes und tränkt mit der filtrirten Tinctur Streifen von feinem, ungeleimtem Papier. Das Curcumapapier muss nach dem Trocknen eine schön gelbe Farbe haben und von wässerigen Flüssigkeiten leicht benetzt werden.

Anwendung. Es dient ebenso wie das rothe Lackmuspapier zur Entdeckung freier Alkalien u. s. w., indem durch dieselben seine gelbe Farbe in eine braune umgewandelt wird. Es ist nicht so empfindlich wie die anderen Reagenspapiere, die Farbenveränderung ist aber sehr charakteristisch und kann bei manchen gefärbten Flüssigkeiten besonders gut wahrgenommen werden, daher das Curcumapapier nicht gut zu entbehren ist. Bei Prüfungen mit demselben ist zu berücksichtigen, dass auch einige Körper, welche nicht zu den oben (beim gerötheten Lackmuspapier) angeführten gehören, z. B. die Borsäure, seine gelbe Farbe (namentlich beim Trocknen) in Roth verwandeln. Zur Entdeckung der Borsäure bietet es ein ausgezeichnetes Mittel dar.

Alle Reagenspapiere werden in Streifchen zerschnitten und in gut verschlossenen Kästchen oder mit schwarzem Papier umklebten Gläsern aufbewahrt, denn bei dauerndem Lichteinflusse bleichen sie.

2. Indigolösung.

Bereitung. Man trägt in 4 bis 6 Thle. rauchende Schwefelsäure 1 Thl. fein zerriebenen Indigo unter gutem Umrühren langsam und in kleinen Portionen ein. Die Säure färbt sich durch die dem Indigoblau beigemengten Stoffe erst bräunlich, wird aber dann tief blau. Erhebliche Erwärmung ist zu vermeiden, weil dadurch ein Theil des Indigoblaues zerstört wird; es ist daher beim Auflösen grösserer Portionen eine Abkühlung des Mischgefässes durch Einstellen in kaltes Wasser

räthlich. — Wenn aller Indigo eingetragen ist, bedeckt man das Gefäss, lässt es 48 Stunden lang stehen, giesst seinen Inhalt in die 20fache Menge Wasser, mischt, filtrirt und hebt zum Gebrauche auf.

Anwendung. Indigo wird beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt, es bilden sich Oxydationsproducte von gelber Farbe. Er dient daher zur Entdeckung der Salpetersäure. — Nicht minder geeignet ist die Indigolösung zur Entdeckung der Chlorsäure und des freien Chlors.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

I. Aufschliessungs- und Zersetzungsmittel.

§. 76.

1. Mischung von kohlensaurem Natron und kohlensaurem Kali;
$NaO,CO_2 + KO,CO_2$, — $[Na_2CO_3 + K_2CO_3]$.

Bereitung. Man digerire 10 Thle. gepulverten gereinigten Weinstein mit 10 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure unter öfterem Umrühren einige Stunden lang im Wasserbade, bringe die Masse auf einen nur in der Spitze mit einem kleinen Filter versehenen Trichter, lasse abtropfen, bedecke mit einer mit aufstehenden Rändern versehenen runden Scheibe langsam filtrirenden Papiers und wasche, indem man auf dieses wiederholt kleine Portionen kalten Wassers giesst, aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von Salpetersäure durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. — Den so von Kalk (und Phosphorsäure) befreiten Weinstein trocknet man. — Man stelle ferner reinen Salpeter dar, indem man käuflichen in der Hälfte seines Gewichtes Wasser in der Siedhitze löst, die Lösung durch ein in einem erwärmten Porzellantrichter enthaltenes Colatorium in eine Porzellan- oder Steinzeugschale filtrirt und sie bis zum Erkalten mit einem reinen Holz- oder Porzellanspatel fleissig umrührt. Das Krystallmehl bringt man auf einen mit Baumwolle lose verstopften Trichter, lässt abtropfen, drückt fest, ebnet die Oberfläche, bedeckt sie mit einer doppelten Scheibe schlecht filtrirenden Papiers mit aufstehenden Rändern und giesst so lange Wasser in kleinen Portionen und geeigneten Zeitabschnitten auf, bis das abtröpfelnde Waschwasser durch salpetersaures Silberoxyd nicht mehr getrübt wird. — Man entleert alsdann den Inhalt des Trichters in eine Porzellanschale, trocknet ihn darin und zerreibt die Masse zu feinem Pulver.

Man menge jetzt 2 Thle. des reinen Weinsteins mit 1 Thl. des reinen Salpeters, trage das völlig trockne Gemenge portionenweise in

einen blankgescheuerten, zum gelinden Glühen erhitzten gusseisernen Topf und erhitze denselben nach geschehener Verpuffung stark, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser eine ganz farblose Lösung liefert. — Die verkohlte Masse zerreibe mit Wasser, filtrire, wasche etwas aus und verdampfe die Lösung in einer Porzellan-, besser Silberschale, bis sie sich mit einer bleibenden Salzhaut bedeckt. Man lässt jetzt unter beständigem Umrühren abkühlen, bringt die Krystalle des kohlensauren Kalis auf einen Trichter, lässt gut abtropfen, wäscht ein wenig aus, bringt die Krystalle — am besten in einer Platin- oder Silberschale — zur staubigen Trockne und hebt sie in einem wohlverschlossenen Gefässe auf. — Die Mutterlauge liefert, verdampft, ein Spuren von Thonerde und Kieselsäure enthaltendes, zu sehr vielen Zwecken ganz brauchbares Präparat.

Auch aus käuflichem doppeltkohlensaurem Kali lässt sich ohne Schwierigkeit reines einfachkohlensaures Kali gewinnen. Man zerreibt dasselbe, wäscht es mit kleinen Mengen kalten Wassers aus, bis die ablaufende Lösung, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersauren Baryt nicht mehr getrübt wird, trocknet das Pulver und führt es durch Erhitzen — am besten in einer Platin- oder Silberschale — in einfach-kohlensaures Kali über.

Von dem erhaltenen reinen kohlensauren Kali mische 13 Thle. genau mit 10 Thln. reinem, wasserfreiem kohlensaurem Natron und bewahre das Gemenge in gut verschlossenem Glase auf. — Direct lässt sich die fragliche Mischung bereiten, indem man 20 Thle. reinen Weinstein mit 9 Thln. reinem salpetersaurem Natron verpufft und die wie oben gewonnene Lauge zur Trockne verdampft, — oder auch indem man reines weinsteinsaures Natron-Kali glüht, die kohlige Masse mit Wasser auszieht und die wasserhelle Lösung zur Trockne verdampft. — Die Prüfung des Salzes ist wie die des kohlensauren Natrons (§. 46) vorzunehmen. — Etwa vorhandenes Cyankalium entdeckt man durch Zusatz von etwas Eisenoxyduloxydlösung, dann von Salzsäure im Ueberschuss, an der blaugrünen Färbung und dem blauen Niederschlag, welcher sich nach längerem Stehen absetzt.

Anwendung. Wird Kieselsäure oder eine kieselsaure Verbindung mit etwa 4 Thln., also mit einem Ueberschuss, von kohlensaurem Kali oder Natron geschmolzen, so bildet sich, indem Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht, kieselsaures Alkali, welches als eine in Wasser lösliche Verbindung von etwa ausgeschiedenen Metalloxyden getrennt werden kann, und aus dem Salzsäure die Kieselsäure als Hydrat abscheidet. — Schmelzt man ein fixes kohlensaures Alkali mit schwefelsaurem Baryt, Strontian oder Kalk zusammen, so entstehen kohlensaure alkalische Erden und schwefelsaures Alkali, welche Verbindungen durch Wasser getrennt werden können und in denen sowohl die Base als die Säure der früher unlöslichen Sulfate mit Leichtigkeit erkannt werden kann. — Wir bedienen uns jedoch zum

Aufschliessen der unlöslichen kieselsauren und schwefelsauren Verbindungen anstatt des kohlensauren Kalis oder des kohlensauren Natrons lieber obengedachter Mischung beider, weil diese einen niedrigeren Schmelzpunkt als ihre beiden Bestandtheile hat und so ein Aufschliessen der erwähnten Verbindungen über der einfachen Gaslampe oder der Berzelius'schen Weingeistlampe leicht möglich macht. Das Aufschliessen mit den kohlensauren Alkalien wird, wenn keine reducirbaren Metalloxyde zugegen sind, stets im Platintiegel vorgenommen.

§. 77.

2. **Barythydrat**, BaO,HO, — *[Ba(OH)₂]*.

Bereitung. Man erhitzt die nach §. 36 erhaltenen Barytkrystalle in einer Silber- oder Platinschale bei gelinder Hitze, bis alles Krystallwasser ausgetrieben ist, zerreibt die zurückbleibende weisse Masse und hebt sie zum Gebrauche in einem wohl verschlossenen Glase auf.

Anwendung. Das Barythydrat schmilzt in gelinder Rothglühhitze, ohne sein Wasser zu verlieren. — Schmelzt man nun durch Säuren unzersetzbare kieselsaure Verbindungen mit etwa ihrem vierfachen Gewichte Barythydrat zusammen, so bilden sich durch Säuren zersetzbare basisch kieselsaure Verbindungen. Behandelt man daher die geschmolzene Masse mit Wasser und Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne und digerirt den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so bleibt die Kieselsäure zurück, die Oxyde kommen als Chlormetalle in Lösung. — Man bedient sich des Barythydrats zum Aufschliessen, wenn man kieselsaure Verbindungen auf Alkalien prüfen will. — Es verdient dem zu gleichem Behufe anwendbaren kohlensauren oder salpetersauren Baryt vorgezogen zu werden, weil dabei nicht wie bei jenem eine sehr hohe Temperatur erfordert, noch wie bei diesem durch in der Masse sich entwickelndes Gas ein Spritzen veranlasst wird. Das Aufschliessen mit Barythydrat geschieht in Silber- oder Platintiegeln.

§. 78.

3. **Fluorcalcium**, CaFl, — *[CaFl₂]*.

Man wähle möglichst reinen, namentlich von Alkalien freien Flussspath, pulvere ihn fein und hebe ihn zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das Fluorcalcium dient bei gleichzeitiger Anwendung von Schwefelsäure zur Zerlegung von in Säuren unlöslichen Silicaten und zwar hauptsächlich zur Nachweisung der darin enthaltenen Alkalien. Steht reine — beim Erhitzen in einer Platinschale sich vollkommen verflüchtigende — wässerige **Fluorwasserstoffsäure** zu Gebote, welche jetzt in Flaschen von Hartgummi käuflich bezogen werden kann, oder reines Fluorammonium, so sind diese zur Zer-

legung von Silicaten dem Fluorcalcium vorzuziehen. Vergl. Kieselsäure im dritten Abschnitte.

§. 79.

4. Salpetersaures Natron, NaO,NO$_5$, — *[Na N O$_3$].*

Bereitung. Man neutralisire reine Salpetersäure mit reinem kohlensaurem Natron genau und verdampfe zur Krystallisation. Die erhaltenen Krystalle trockne scharf und hebe sie zerrieben auf.

Prüfung. Eine Lösung des salpetersauren Natrons darf weder durch Silber- noch durch Barytlösung getrübt, noch durch kohlensaures Natron gefällt werden.

Anwendung. Das salpetersaure Natron dient, indem es beim Erhitzen mit verbrennlichen Substanzen Sauerstoff an dieselben abgibt, als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Wir bedienen uns desselben hauptsächlich zur Ueberführung mehrerer Schwefelmetalle, besonders des Schwefelzinns, Schwefelantimons und Schwefelarsens, in Oxyde und Säuren; — ferner zur schnellen und vollständigen Verbrennung organischer Körper. Zur Erreichung des letzteren Zweckes verdient das durch Sättigung von Salpetersäure mit kohlensaurem Ammon zu erhaltende salpetersaure Ammon zuweilen den Vorzug.

§. 80.

5. Saures schwefelsaures Kali, KO,HO,2SO$_3$, — *[KHSO$_4$].*

Bereitung. Man rührt 87 Thle. neutrales schwefelsaures Kali (§. 42) in einer Platinschale oder einem grösseren Platintiegel mit 49 Thln. reiner concentrirter Schwefelsäure zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliesst, giesst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergleichen aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das saure schwefelsaure Kali muss sich in Wasser leicht und vollständig zu einer stark sauer reagirenden Flüssigkeit lösen, welche durch Schwefelwasserstoff, wie durch Ammon und Schwefelammonium nicht getrübt oder gefällt werden darf.

Anwendung. Das saure schwefelsaure Kali löst und zersetzt in Schmelzhitze viele Körper, welche sich auf nassem Wege durch Säuren nur schwierig und unvollständig lösen und zersetzen lassen, so geglühte Thonerde, Titansäure, Chromeisenstein etc. und dient uns daher häufig um die Auflösung beziehungsweise Zersetzung solcher Körper zu bewirken. Das Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ist in Platingefässen vorzunehmen.

II. Löthrohrreagentien.

§. 81.

1. Kohlensaures Natron, NaO,CO$_2$, — [Na_2CO_3].

Bereitung. Siehe oben §. 46.

Anwendung. Das kohlensaure Natron dient uns erstens zur Begünstigung der Reduction oxydirter Körper durch die innere Löthrohrflamme. Indem dasselbe schmilzt, bringt es die Oxyde mit der Kohlenunterlage in innigste Berührung und gestattet der Löthrohrflamme mit allen Theilen der Probe zusammenzutreffen. Bei Salzen der Schwermetalle geht der Reduction Abscheidung der Base voran. — Auch durch seine Materie, durch Umsetzung seiner Bestandtheile wirkt es bei der Reduction mit (nach R. Wagner in Folge der Bildung von Cyannatrium). War die Probe sehr gering, so befindet sich das reducirte Metall oft in den Poren der Kohle. Man gräbt alsdann die um das Grübchen befindlichen Theile mit einem Messer heraus, zerreibt Alles in einem Mörserchen und schlämmt die Kohle von den Metalltheilen ab, welche nun, je nach ihrer Natur, als Pulver oder als ausgeplattete Flitterchen sichtbar werden.

Das kohlensaure Natron wirkt zweitens als Auflösungsmittel. Zur Prüfung, ob Körper darin löslich sind, bedient man sich am liebsten des Platindrahts als Unterlage. Von den Basen lösen sich nur wenige in schmelzendem kohlensaurem Natron, die Säuren hingegen werden in der Regel leicht gelöst. — Das kohlensaure Natron dient ferner als Zersetzungs- und Aufschliessungsmittel, und zwar vorzüglich für unlösliche schwefelsaure Salze, mit welchen es die Säure tauscht, wobei in der inneren Flamme gleichzeitig eine Reduction des gebildeten schwefelsauren Natrons zu Schwefelnatrium stattfindet, auch für Schwefelarsen, mit dem es sich beim Zusammenschmelzen zu Schwefelarsen-Schwefelnatrium und arsenig- oder arsensaurem Natron umsetzt und dasselbe also in eine Form bringt, in der es durch Wasserstoff reducirbar ist. — Zur Entdeckung des Mangans ist endlich das kohlensaure Natron das empfindlichste Reagens auf trocknem Wege, indem es, mit einer Mangan enthaltenden Substanz in der äusseren Flamme zusammengeschmolzen, in Folge der Entstehung mangansauren Natrons eine grüne, unklare Perle liefert.

§. 82.

2. Cyankalium, KC$_2$N = KCy, — [KCN].

Seine Bereitung und Prüfung siehe oben §. 54.

Anwendung. Das Cyankalium ist auf trocknem Wege ein so starkes Reductionsmittel, dass es in seiner Wirkung fast alle übrigen übertrifft,

und zwar scheidet es nicht nur aus den meisten Sauerstoffverbindungen, sondern auch aus vielen Schwefelverbindungen die Metalle ab, indem sich im ersteren Falle durch Sauerstoffaufnahme cyansaures Kali, im letzteren durch Aufnahme von Schwefel Schwefelcyankalium bildet. Es lassen sich durch dieses Reagens aus Körpern, wie Antimonoxyd, Schwefelantimon, Eisenoxyd u. s. w., auf die leichteste Weise (gewöhnlich schon im Porzellantiegel über der einfachen Gas- oder der Weingeistlampe) regulinische Metalle darstellen. Ihre Abscheidung wird durch die Leichtflüssigkeit des Cyankaliums sehr begünstigt. In der Analyse ist es uns von ganz besonderer Wichtigkeit zur Reduction von Zinnoxyd, von Antimonsäure und namentlich von Schwefelarsen; das Nähere siehe im Abschnitte III. — Als Löthrohrreagens ist das Cyankalium ebenfalls sehr wichtig. Seine Wirkung ist höchst energisch. Körper, wie Zinnoxyd, welche, um mit Soda reducirt zu werden, schon einer guten Flamme bedürfen, reduciren sich mit Cyankalium mit grösster Leichtigkeit. Man wendet bei Löthrohrversuchen immer ein Gemenge von gleichen Theilen kohlensaurem Natron und Cyankalium an, da das Cyankalium allein zu leicht schmilzt. Dieses Gemenge hat ausser dem Vorzug einer kräftigeren Wirkung vor dem kohlensauren Natron noch den voraus, dass es sich äusserst leicht in die Kohle zieht, so dass die Metallkügelchen in grösster Reinheit sichtbar werden.

§. 83.

3. Doppelt-borsaures Natron (Borax), $NaO, 2BO_3$, — $[Na_2B_4O_7]$, krystallisirt $NaO, 2BO_3 + 10$ aq., — $[Na_2B_4O_7 + 10\ aq.]$.

Man prüfe käuflichen Borax, ob seine Lösung durch kohlensaures Natron gefällt wird, oder ob in derselben nach Zusatz von Salpetersäure durch Baryt- oder Silberlösung Niederschläge entstehen. Bewirken die angegebenen Reagentien keine Veränderung, so ist der Borax rein, entsteht durch eins oder das andere eine Trübung oder Fällung, so muss er umkrystallisirt werden. Den reinen krystallisirten Borax erhitze man in einem Platintiegel gelinde, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreibe den entwässerten Borax und hebe ihn zum Gebrauch auf.

Anwendung. Die Borsäure zeigt, wenn sie schmelzend mit Oxyden in Berührung kommt, eine grosse Verwandtschaft zu denselben. Sie verbindet sich daher erstens direct mit Oxyden, zweitens treibt sie minder starke Säuren aus ihren Salzen aus, und drittens begünstigt sie die Oxydation von Metallen, Schwefel- und Haloidverbindungen durch die äussere Löthrohrflamme, indem sie die entstandenen Oxyde löst. — Die gebildeten borsauren Oxyde schmelzen meistens schon an und für sich, sie schmelzen aber weit leichter mit borsaurem Natron zusammen, indem dasselbe entweder nur als Flussmittel oder durch

Bildung von Doppelsalzen wirkt. — Im doppelt-borsauren Natron haben wir erstlich freie Borsäure, zweitens borsaures Natron, wir haben demnach darin beide Bedingungen vereinigt, wodurch, wie angeführt, Oxyde, Sulphurete, Metalle u. s. w. zur Auflösung und Schmelzung gebracht werden, und es ist daher der Borax für uns als Löthrohrreagens von grösster Wichtigkeit. Als Unterlage wählt man bei seinem Gebrauche meistens Platindraht, macht zu dem Ende das Oehr desselben feucht oder glühend, taucht es in das Boraxpulver und bringt in die äussere Flamme, wodurch man eine farblose Perle erhält. An diese befestigt man nun, indem man sie noch heiss, oder indem man sie befeuchtet mit der Probe in Berührung bringt, ein wenig derselben, setzt nunmehr der Gas- oder Löthrohrflamme aus und beobachtet die Erscheinungen. Folgende Punkte sind dabei besonders ins Auge zu fassen: erstens, ob sich der Körper zur klaren Perle löst oder nicht, und ob eine klare Perle beim Erkalten ihre Durchsichtigkeit behält oder nicht; — zweitens, ob eine solche Perle eine bestimmte Farbe zeigt, was in vielen Fällen, z. B. beim Kobalt, zur augenblicklichen, sicheren Erkennung führt, — und drittens, ob die Perlen in äusserer und innerer Flamme gleiches oder verschiedenes Verhalten zeigen. Erscheinungen letzterer Art sind von dem Uebergange höherer Oxydationsstufen in niedrigere oder auch in Metall abhängig und für einzelne Körper besonders bezeichnend.

§. 84.

4. Phosphorsaures Natron-Ammon (Phosphorsalz),

NaO,NH_4O,HO,PO_5, — $[Na(NH_4)HPO_4]$, krystallisirt $NaO,NH_4O,HO,PO_5 + 8\,aq.$, — $[Na(NH_4)HPO_4 + 4\,aq.]$.

Bereitung. a. Man erhitzt 6 Thle. phosphorsaures Natron und 1 Thl. reinen Salmiak mit 2 Thln. Wasser zum Sieden und lässt erkalten. Die Krystalle des Doppelsalzes, welche man dadurch erhält, reinigt man, unter Zufügung von etwas Ammonflüssigkeit, durch Umkrystallisiren von dem ihnen anhängenden Chlornatrium. Man trocknet sie alsdann und bewahrt sie zerrieben auf.

b. Man versetzt von zwei gleichen Theilen reiner gewöhnlicher Phosphorsäure den einen mit Natronlauge, den anderen mit wässerigem Ammon, bis beide Flüssigkeiten sehr deutlich alkalisch reagiren, mischt sie zusammen und bringt zur Krystallisation.

Prüfung. Das Phosphorsalz löst sich in Wasser zu einer schwach alkalisch reagirenden Flüssigkeit. Der darin durch salpetersaures Silberoxyd entstehende gelbe Niederschlag muss sich in Salpetersäure klar lösen. Am Platindraht geschmolzen muss das Phosphorsalz eine klare und farblose Perle liefern.

Anwendung. Wird phosphorsaures Natron-Ammon erhitzt, so entweicht zuerst das Krystallwasser und das Ammon, es bleibt saures pyrophosphorsaures Natron, NaO,HO,PO_5, — $[Na_2H_2P_2O_7]$, bei stärkerem Erhitzen entweicht auch das letzte Aequivalent Wasser, und es bleibt leicht schmelzbares metaphosphorsaures Natron, NaO,PO_5, — $[NaPO_3]$. Die Wirkung des Phosphorsalzes ist der des doppelt-borsauren Natrons ganz analog. Da jedoch die Erfahrung lehrt, dass die Gläser, welche es mit vielen Körpern bildet, schöner und deutlicher gefärbt sind als die des Boraxes, so wird es diesem in vielen Fällen als Auflösungs- und Flussmittel vorgezogen. — Bei Anwendung des Phosphorsalzes bedient man sich ebenfalls des Platindrahtes als Unterlage, wobei zu berücksichtigen, dass man das Oehr desselben klein und schmal machen muss, widrigenfalls die Perle nicht daran haftet. Man verfährt im Uebrigen, wie beim Borax angegeben ist.

§. 85.

5. Salpetersaures Kobaltoxydul, CoO,NO_5, — $[Co(NO_3)_2]$, krystallisirt $CoO,NO_5 + 6$ aq., — $[Co(NO_3)_2 + 6\ aq.]$.

Bereitung. Man löst käufliches Kobaltoxydul in Salzsäure, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt aufgeschlämmten gefällten kohlensauren Baryt in einigem Ueberschuss zu, lässt unter öfterem Umrühren einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht aus, fügt zum Filtrate kohlensauren Baryt, leitet Chlor ein, lässt unter häufigem Umschütteln längere Zeit stehen, trennt den aus Kobaltoxydhydrat und überschüssigem kohlensaurem Baryt bestehenden Niederschlag von der das Nickel enthaltenden Lösung, wäscht jenen aus, löst ihn in Salzsäure, fällt den Baryt durch nur in geringem Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure und leitet dann, ohne zuvor zu filtriren, Schwefelwasserstoffgas in die auf etwa 70° C. erhitzte Flüssigkeit. Man filtrirt, fügt zum Filtrate Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann Schwefelammonium bis zum Vorwalten, endlich Essigsäure bis zu deutlich saurer Reaction. Man filtrirt das Schwefelkobalt ab, wäscht es aus, löst es in Königswasser, verdampft den Säureüberschuss, nimmt mit Wasser auf und fällt die Lösung heiss mit kohlensaurem Natron. Den ausgewaschenen Niederschlag bringe man noch feucht mit überschüssiger Oxalsäure zusammen. Das rosenrothe oxalsaure Kobaltoxydul wasche gut aus, trockne es und glühe es in einem Glasrohr im Wasserstoffstrom. Es zerfällt hierbei in Kohlensäure, welche entweicht, und metallisches Kobalt. Letzteres wäscht man erst mit essigsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser aus, löst in verdünnter Salpetersäure, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne und löst 1 Thl. des Rückstandes in 10 Thln. Wasser.

Prüfung. Die Kobaltlösung muss frei von fremden Metallen und namentlich auch von alkalischen Salzen sein; fällt man sie mit Schwefelammonium, so darf das Filtrat — auf Platin verdampft — keinen fixen Rückstand lassen. Mit Cyankaliumlösung im Ueberschuss und Brom, nöthigenfalls unter Zusatz von Natronlauge, behandelt, darf sich nach etwa einer Stunde kein schwarzer Niederschlag von Nickeloxydhydrat ausscheiden.

Anwendung. Das Kobaltoxydul geht beim Glühen mit einigen unschmelzbaren Körpern eigenthümlich gefärbte Verbindungen ein und kann daher zu ihrer Erkennung dienen. Die Körper, welche dadurch entdeckt werden können, sind namentlich Zinkoxyd und Thonerde (siehe Abschnitt III.).

Dritter Abschnitt.

Verhalten der Körper zu Reagentien.

§. 86.

Die qualitative Analyse beruht, wie oben erwähnt worden, im Allgemeinen darauf, dass man Versuche macht, die unbekannten Bestandtheile eines Körpers in neue, ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften nach bekannte Formen überzuführen, um aus diesen alsdann auf die Bestandtheile schliessen zu können. — Mit solchen Versuchen verhält es sich wie überhaupt mit allen Fragen; sie sind um so besser, je gewisser sie zu einem bestimmten Resultate, gleichgültig ob dasselbe positiver oder negativer Natur ist, führen müssen. Wie uns aber eine Frage nicht klüger macht, wenn wir die Sprache, in der uns die Gegenrede wird, nicht verstehen, so kann uns auch ein Versuch nichts nützen, wenn wir die Ausdrucksweise nicht kennen, in welcher die Beantwortung erfolgt, wenn wir also nicht wissen, welcher Schluss daraus zu ziehen ist, im Falle ein Reagens einen Körper unverändert lässt, oder im Falle es beim Zusammentreffen mit demselben einen Niederschlag, eine Färbung oder eine sonstige Erscheinung hervorruft.

Bevor daher zur Analyse selbst geschritten werden kann, ist es unerlässliche Bedingung, dass man die Formen und Verbindungen der Körper, welche dann als bekannt angenommen werden sollen, auch wirklich völlig kenne. Eine solche völlige Bekanntschaft beruht aber erstens auf einem Wissen und Verstehen der Bedingungen, die zum Entstehen der neuen Verbindungen, überhaupt zum Eintreten der verschiedenen Reactionen nothwendig sind, und zweitens auf einer sinnlichen Einprägung der Farbe, Form, überhaupt der Eigenschaften,

welche die neuen Verbindungen charakterisiren. Es ist daher dieser Abschnitt nicht bloss durchzustudiren, sondern vor Allem auch durchzuexperimentiren.

Um das Verhalten der Körper zu Reagentien kennen zu lernen, werden häufig die Körper einzeln nach einander vorgeführt und ihre charakteristischen Reactionen angegeben. Zweckmässiger für den Anfänger dürfte aber die folgende Darstellung erscheinen, welche diejenigen Körper, die in vieler Beziehung Analogien zeigen, in Gruppen zusammenfasst und so durch ein Gegenüberstellen der Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten die letzteren so viel wie möglich ins Licht setzt.

A. Verhalten der Metalloxyde und ihrer Radicale.

§. 87.

Der speciellen Betrachtung der einzelnen Metalloxyde schicke ich eine Uebersicht aller im Folgenden besprochenen voraus. Wir ersehen aus derselben, welche Oxyde in jede Gruppe gehören; warum sie hineingehören, wird aus der speciellen Betrachtung der Gruppen hervorgehen.

Erste Gruppe.
Kali, Natron, Ammon (Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Lithion).

Zweite Gruppe.
Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Dritte Gruppe.
Thonerde, Chromoxyd (Beryll-, Thor-, Zirkon-, Ytter-Erde, Oxyde des Cers, Lanthans, Didyms, Titans, Tantals, Niobs).

Vierte Gruppe.
Oxyde des Zinks, Mangans, Nickels, Kobalts, Eisens (Urans, Thalliums, Indiums, Galliums, Vanads).

Fünfte Gruppe.
Oxyde des Silbers, Quecksilbers, Bleies, Wismuths, Kupfers, Cadmiums (Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums).

Sechste Gruppe.
Oxyde und Säuren des Goldes, Platins, Zinns, Antimons, Arsens (Iridiums, Molybdäns, Wolframs, Tellurs, Selens).

Von diesen Metalloxyden kommen nur die gesperrt gedruckten in grösserer Menge und weiterer Verbreitung in der uns bekannten Schicht des Erdkörpers vor, — nur sie spielen daher eine wichtigere Rolle in der Chemie selbst, sowie in den Künsten und Gewerben, in der Landwirthschaft, der Pharmacie etc., — nur sie sollen daher im Folgenden ausführlich behandelt werden. Die eingeklammerten sind

in kürzerer Weise besprochen, und die betreffenden Abschnitte, welche beim ersten Studium der qualitativen Analyse überschlagen werden können, in kleinerer Schrift gedruckt. Die Metalle, welche noch Gegenstand wissenschaftlicher Discussion, überhaupt noch weniger genau bekannt sind, wie Erbium, Terbium, Davyum, Scandium, Holmium, Ytterbium etc. habe ich in das Buch nicht aufgenommen. — Das Verhalten der Metalle selbst habe ich nur bei den Körpern angeführt, welche im metallischen Zustande bei analytischen Arbeiten häufiger vorkommen.

§. 88.

Erste Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Kali, Natron, Ammon.

Seltener vorkommende Glieder: Cäsiumoxyd, Rubidiumoxyd, Lithion.

Eigenschaften der Gruppe. Die Alkalien sind im reinen (kaustischen) Zustande, als Schwefelverbindungen, als kohlensaure und phosphorsaure Salze in Wasser löslich (die betreffenden Lithionsalze freilich schwer löslich). Es schlagen sich daher die Alkalien weder im reinen, noch im kohlensauren oder phosphorsauren Zustande gegenseitig nieder (was jedoch bei Lithion stärkere Verdünnung der Lösung voraussetzt), noch werden sie durch Schwefelwasserstoff unter irgend einer Bedingung gefällt. — Die Lösungen der reinen Alkalien sowohl als die ihrer Schwefelverbindungen und kohlensauren Salze bläuen geröthetes Lackmuspapier und bräunen Curcumapapier im höchsten Grade.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Glieder.

§. 89.

a. **Kali**, KO, — *[K_2O]*.

1. Das Kali, sein Hydrat und seine Salze sind in schwacher Glühhitze nicht flüchtig. Das Kali und sein Hydrat zerfliessen an der Luft. Die entstehenden ölartigen Flüssigkeiten ziehen rasch Kohlensäure aus der Luft an, erhärten aber dabei nicht.

2. Die Kalisalze lösen sich fast alle in Wasser. Sie sind farblos, wenn die Säure nicht gefärbt ist. Die neutralen Kalisalze mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht. Kohlensaures Kali krystallisirt (in Verbindung mit Krystallwasser) schwierig, zerfliesst an der Luft. Schwefelsaures Kali enthält kein Wasser, verändert sich an der Luft nicht.

3. *Platinchlorid* erzeugt in den neutralen und sauren Lösungen der Kalisalze einen gelben, krystallinischen, schweren Niederschlag von

Kaliumplatinchlorid, $KCl, PtCl_2$, — [$2KCl, PtCl_4$], und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. — Der Niederschlag besteht aus unter dem Mikroskop erkennbaren Octaëdern. Alkalische Lösungen sind vor Zusatz des Platinchlorids mit Salzsäure anzusäuern. In Wasser ist der Niederschlag schwer löslich, freie Säuren erhöhen seine Löslichkeit nicht erheblich, Alkohol löst ihn nicht. Es zeigt daher das Platinchlorid Kalisalze mit ganz besonderer Schärfe an, wenn dieselben in Weingeist gelöst sind. Am empfindlichsten ist die Reaction, wenn man die wässerige Lösung des Kalisalzes mit Platinchlorid im Wasserbade bis fast zur Trockne verdampft und den Rückstand alsdann mit wenig Wasser (besser noch mit Weingeist, wenn keine darin unlöslichen sonstigen Substanzen vorhanden sind) übergiesst, wobei das Kaliumplatinchlorid ungelöst zurückbleibt. Man hüte sich vor der Verwechselung desselben mit Ammoniumplatinchlorid (§. 91. 4).

4. *Weinsteinsäure* erzeugt in neutralen oder alkalischen Auflösungen der Kalisalze (in welchem letzteren Falle das Reagens bis zur stark sauren Reaction zuzusetzen ist) einen weissen, sich schnell zu Boden setzenden körnig-krystallinischen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali, $KO, HO, C_8H_4O_{10}$, — [$KHC_4H_4O_6$], und zwar in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnten oft erst nach längerer Zeit. Sehr verdünnte Lösungen werden gar nicht gefällt. Heftiges Umschütteln oder Umrühren der Flüssigkeit befördert das Entstehen des Niederschlages bedeutend, freie Alkalien und freie Mineralsäuren lösen denselben auf, in kaltem Wasser ist er schwer löslich, ziemlich leicht löslich in heissem. Will man saure Lösungen mit Weinsteinsäure auf Kali prüfen, so muss die freie Säure erst, wenn thunlich, durch Abdampfen oder Glühen verjagt, oder aber durch Zusatz von Natronhydrat oder kohlensaurem Natron neutralisirt werden.

Mit noch besserem Erfolge als die freie Weinsteinsäure wendet man das *saure weinsteinsaure Natron* an. Die Reaction tritt mit denselben Erscheinungen ein, ist aber empfindlicher, weil bei ihr das Natronsalz der mit dem Kali verbunden gewesenen Säure entsteht, während bei Anwendung der freien Weinsteinsäure das Hydrat jener Säure auftritt, welches die Fähigkeit des vorhandenen Wassers, saures weinsteinsaures Kali zu lösen, erhöht und so der Ausscheidung des letzteren entgegenwirkt, $KO, NO_5 + NaO, HO, C_8H_4O_{10} = KO, HO, C_8H_4O_{10} + NaO, NO_5$, — [$KNO_3 + NaHC_4H_4O_6 = KHC_4H_4O_6 + NaNO_3$].

5. Bringt man ein in starker Glühhitze flüchtiges Kalisalz am Oehr eines feinen Platindrahtes in den Schmelzraum der Flamme der Bunsen'schen *Gaslampe* (S. 31), so verflüchtigt sich dasselbe und färbt den über der Probe befindlichen Theil der Flamme blauviol

Chlorkalium und salpetersaures Kali verflüchtigen sich rasch, kohlensaures und schwefelsaures Kali langsamer, phosphorsaures Kali noch langsamer, aber alle zeigen, wenn auch in abnehmendem Grade, die Reaction deutlich. Will man die Reaction gleichmässiger, d. h. unabhängig von der zufällig anwesenden Säure haben, so befeuchte man die Probe mit Schwefelsäure, trockne sie am Rand der Flamme und bringe sie dann in dieselbe. — Bei kieselsauren Salzen und anderen schwerflüchtigen Verbindungen schmelzt man, um die Reaction sicher hervorzurufen, die Probe mit reinem Gyps zusammen. Es entsteht kieselsaurer Kalk und schwefelsaures Kali, welches die Färbung der Flamme hervorbringt. Decrepitirende Salze glüht man im Platinlöffel, bevor man sie am Platindraht befestigt. — Anstatt in die Flamme der Bunsen'schen Gaslampe kann man die Probe auch vor die Spitze der inneren *Löthrohrflamme* bringen, wie man sie mittelst einer Weingeistlampe erhält. — Gegenwart von Natronsalz verdeckt die Kalifärbung der Flamme gänzlich.

Das Spectrum der Kaliflamme, wie es der *Spectralapparat* (S. 38) zeigt, ist auf Taf. I. abgebildet. Es enthält zwei charakteristische Linien, die rothe α und die indigoblaue β. — Betrachtet man die Kaliflamme durch das *Indigoprisma* (S. 36), so erscheint die Färbung himmelblau, violett, und endlich selbst noch durch die dicksten Schichten der Lösung intensiv carmoisinroth. Beigemengte Kalk-, Natron- und Lithionverbindungen ändern diese Reaction nicht, da die gelben Strahlen die Indigolösung gar nicht, und die Strahlen der Lithionflamme die dicken Schichten der Indigolösung, von einer auf dem Prisma zu markirenden Stelle an, nicht zu durchdringen vermögen; beigemischte organische Substanzen aber, welche die Flamme leuchtend machen, würden leicht zu Verwechselungen führen können und sind daher durch vorhergehendes Verbrennen zu beseitigen. — Anstatt des Indigoprismas kann man sich auch eines mit einer Lösung von übermangansaurem Kali gefüllten Prismas (S. 36), oder auch blauen Glases bedienen. Bei Anwesenheit von Lithion sind so dicke Schichten der Licht absorbirenden Medien zu nehmen, dass das Lithionroth sie nicht zu durchdringen vermag.

6. Erhitzt man ein Kalisalz (am besten Chlorkalium) mit wenig Wasser, setzt (mit farbloser Flamme brennenden) *Alkohol* zu, erhitzt diesen und zündet ihn an, so erscheint die Flamme violett. Die Reaction ist weit weniger empfindlich als die in 5. genannte, Anwesenheit von Natron verdeckt sie gänzlich.

§. 90.

b. **Natron**, NaO, — *[Na_2O]*.

1. Das Natron, sein Hydrat und seine Salze zeigen im Allgemeinen dasselbe Verhalten wie die entsprechenden Kaliverbindungen.

Die beim Zerfliessen des Natrons an der Luft entstehende ölartige Lösung erhärtet bald wieder durch Aufnahme von Kohlensäure. — Das kohlensaure Natron krystallisirt leicht. Die Krystalle, $NaO, CO_2 + 10$ aq., — *[$Na_2CO_3 + 10$ aq.]*, verwittern schnell an der Luft. Dasselbe gilt von den Krystallen des schwefelsauren Natrons, $NaO, SO_3 + 10$ aq., — *[$Na_2SO_4 + 10$ aq.]*.

2. Versetzt man eine hinlänglich concentrirte Lösung eines neutral oder alkalisch reagirenden Natronsalzes, welche sich zweckmässig in einem Uhrglase befindet, mit einer nach §. 51 bereiteten Lösung von *saurem metantimonsaurem Kali*, so entsteht anfangs keine oder nur eine geringe Trübung, reibt man aber die von der Flüssigkeit bedeckte Glaswandung mit einem Glasstabe, so scheidet sich rasch ein krystallinischer Niederschlag von saurem metantimonsaurem Natron, $NaO, HO, SbO_5 + 6$ aq., — *[$Na_2H_2Sb_2O_7 + 6$ aq.]*, aus, welcher sich zunächst an den geriebenen Stellen anlegt und sich als schweres, sandiges Pulver aus der Flüssigkeit absetzt. — Aus verdünnten Natronsalzlösungen scheidet sich das Salz erst nach längerer Zeit, z. B. innerhalb 12 Stunden, und aus sehr verdünnten gar nicht ab. — Die krystallinische Beschaffenheit des ausgeschiedenen sauren metantimonsauren Natrons verleugnet sich nie; langsam abgeschieden besteht es zuweilen aus wohl ausgebildeten mikroskopischen Quadratoctaëdern, öfter aus vierseitigen, pyramidal zugespitzten Säulen, — rasch ausgeschieden erscheint es in Form kleiner kahn- oder barkenförmiger Kryställchen. Die Anwesenheit grösserer Mengen von Kalisalzen beeinträchtigt die Reaction sehr merklich. Saure Lösungen können mit saurem metantimonsaurem Kali nicht geprüft werden, denn freie Säuren scheiden aus letzterem Metantimonsäurehydrat aus; man muss daher wo möglich die freie Säure durch Abdampfen oder Glühen entfernen, oder, wenn dieses nicht thunlich, durch etwas kohlensaures Kali abstumpfen, so dass schwach alkalische Reaction eintritt, bevor man das Reagens zusetzt. Man beachte ferner, dass nur solche Lösungen mit saurem metantimonsaurem Kali geprüft werden können, welche keine anderen Basen als Natron und Kali enthalten.

3. Bringt man Natronsalze in den Schmelzraum der Flamme der Bunsen'schen *Gaslampe* oder in die innere *Weingeist-Löthrohrflamme*, so zeigen sie in Betreff relativer Flüchtigkeit und bezüglich ihres Verhaltens zu Zersetzungsmitteln ein ähnliches Verhalten wie die Kalisalze, wobei nur bemerkt zu werden verdient, dass die Natronsalze etwas weniger flüchtig sind als die entsprechenden Kalisalze; höchst charakteristisch aber ist die bei Verflüchtigung von Natronsalzen eintretende intensiv gelbe Flammenfärbung, welche auch die kleinsten Mengen Natron entdecken lässt und selbst durch grössere Mengen von Kalisalz nicht beeinträchtigt wird.

Ihr *Spectrum* (Tafel I.) zeigt, mit den gewöhnlichen *Spectroskopen* betrachtet, nur eine gelbe Linie α. Bei Anwendung sehr stark brechen-

der Apparate erkennt man, dass der gelbe Streif aus zwei gesonderten, aber sehr nahe an einander liegenden Linien besteht. Die Reaction ist so ausserordentlich empfindlich, dass in der Regel der Kochsalzgehalt des atmosphärischen Staubes genügt, um ein — wenn auch nur schwaches — Natriumspectrum zu liefern.

Charakteristisch für die Natronflamme ist es, dass ein durch sie beleuchteter Krystall von saurem chromsaurem Kali farblos und ein mit Quecksilberjodid bestrichenes Stückchen Papier weiss mit einem schwachen Stich ins Fahlgelbe erscheint (Bunsen), sowie dass sie durch *grünes Glas* betrachtet orangegelb erscheint (Merz). Diese Reactionen werden durch anwesende Kali-, Lithion- und Kalksalze nicht verdeckt.

4. Behandelt man Natronsalze (am besten Chlornatrium) wie bei Kali unter 6. angeführt worden, so färbt sich die *Alkoholflamme* stark gelb. Auch diese Reaction wird durch anwesendes Kalisalz nicht verdeckt.

5. *Platinchlorid* erzeugt in Natronsalzlösungen, wenn dieselben neutral oder sauer reagiren, keinen Niederschlag. Das Natriumplatinchlorid ist leicht löslich, sowohl in Wasser als in Weingeist, und krystallisirt in gelbrothen Prismen.

6. *Weinsteinsäure* und *saures weinsteinsaures Natron* fällen selbst concentrirte, neutral reagirende Lösungen von Natronsalzen nicht.

§. 91.

c. Ammon, NH_4O, — $[(NH_4)_2O]$.

1. Das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Ammoniak, NH_3, — $[NH_3]$, kommt uns am häufigsten in seiner wässerigen Lösung vor, in welcher es sich durch einen penetranten Geruch sogleich verräth. Beim Erhitzen derselben wird es ausgetrieben. Es ist zuweilen bequem anzunehmen, dass es darin als Ammon, NH_4O, — $[(NH_4)_2O]$, enthalten ist (§. 35).

2. Die Ammonsalze sind sämmtlich in gelinder Hitze flüchtig, und zwar entweder unter Zersetzung oder unzerlegt. Die meisten lösen sich leicht in Wasser. Die Lösungen sind farblos. Die neutralen Verbindungen des Ammons mit starken Säuren verändern Pflanzenfarben nicht.

3. Werden Ammonsalze mit *Kalkhydrat*, am besten unter Zusatz einiger Tropfen Wasser, zusammengerieben, oder werden dieselben in fester Form oder gelöst mit *Kali-* oder *Natronlauge* erwärmt, so wird Ammoniak gasförmig frei und gibt sich erstens durch seinen eigenthümlichen Geruch, zweitens durch seine Reaction auf feuchte Reagenspapiere, und drittens dadurch zu erkennen, dass es die Bildung *weisser* Nebel veranlasst, wenn mit Salzsäure, Salpetersäure, Essig-

säure, überhaupt mit flüchtigen Säuren befeuchtete Gegenstände (Glasstäbchen) damit in Berührung kommen. Diese Nebel sind durch die beim Zusammentreffen der Gase in der Luft entstehenden festen Salze bedingt. Salzsäure gibt dabei die empfindlichste Reaction ab, Essigsäure aber gestattet weniger leicht eine Täuschung. — Nimmt man das Austreiben des Ammoniaks in einem kleinen Becherglase vor, am besten mit Kalkhydrat unter Zusatz von ganz wenig Wasser, und bedeckt man das Becherglas mit einem Uhrglase, an dessen convexer Seite man in der Mitte ein Stückchen befeuchtetes Curcumapapier oder geröthetes Lackmuspapier befestigt hat, so gelingt der Nachweis auch bei sehr kleinen Ammonmengen; nur tritt dann die Reaction nicht sogleich, sondern erst nach einiger Zeit ein. Gelindes Erwärmen beschleunigt sie.

4. *Platinchlorid* verhält sich gegen Ammonsalze wie gegen Kalisalze; der entstehende gelbe Niederschlag von Ammonium-Platinchlorid, $NH_4Cl, PtCl_2$, — $[2NH_4Cl, PtCl_4]$, besteht wie die entsprechende Kaliumverbindung aus unter dem Mikroskop erkennbaren Octaëdern.

5. *Weinsteinsäure* fällt aus ganz concentrirten, neutral reagirenden Ammonsalzlösungen nach einiger Zeit einen Theil des Ammons als saures weinsteinsaures Ammon, $NH_4O, HO, C_8H_4O_{10}$, — $[(NH_4)HC_4H_4O_6]$, irgend verdünnte Lösungen werden nicht gefällt. *Saures weinsteinsaures Natron* fällt concentrirte Lösungen viel vollständiger und bringt schon in verdünnteren einen Niederschlag hervor. Das saure weinsteinsaure Ammon ist ein weisser krystallinischer Niederschlag; Schütteln und Reiben der Glaswände befördern seine Abscheidung. Zu Lösungsmitteln verhält es sich wie das entsprechende Kalisalz, nur ist es in Wasser und Säuren etwas leichter löslich.

§. 92.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Kali- und Natronsalze sind in mässiger Glühhitze nicht flüchtig, Ammonsalze verflüchtigen sich leicht. Es können daher diese durch Glühen leicht von jenen getrennt werden. Die sicherste Erkennung des Ammons beruht auf der Austreibung des Ammoniaks durch Kalkhydrat. — Kalisalze können auf nassem Wege nur erkannt werden, wenn die Ammonsalze entfernt sind, weil beide zu Platinchlorid und Weinsteinsäure, beziehungsweise saurem weinsteinsaurem Natron, gleiches oder ähnliches Verhalten zeigen. Ist das Ammon entfernt, so ist das Kali durch die beiden genannten Reagentien bestimmt charakterisirt. Man beachte, dass die Reactionen nur in concentrirten Flüssigkeiten eintreten, und versäume daher nicht, verdünnte Lösungen erst stark einzuengen. Ein Tropfen einer concentrirten Lösung gibt ein entscheidendes Resultat, während man mit einer ganzen Masse einer verdünnten Flüssigkeit nicht

zum Ziele kommt. — In den beiden schwerlöslichen Verbindungen, die wir kennen gelernt haben, dem Kalium-Platinchlorid und dem sauren weinsteinsauren Kali, wird das Kali am einfachsten erkannt, wenn man die genannten Salze erst durch gelindes Glühen zerstört. Man erhält es dadurch aus der Platinverbindung als Chlorkalium, aus dem sauren weinsteinsauren Kali als kohlensaures Salz. — Zur directen Nachweisung des Kaliums in Jodkalium eignet sich Weinsteinsäure oder saures weinsteinsaures Natron besser als Platinchlorid, da bei Zusatz des letzteren in Folge der Bildung einer tief dunkelrothen, Platinjodid und etwas freies Jod enthaltenden Flüssigkeit die Abscheidung des Kaliumplatinchlorids einigermaassen verdeckt wird. — Was das Natron betrifft, so lässt es sich auf nassem Wege mit saurem metantimonsaurem Kali mit voller Sicherheit nachweisen, wenn das Reagens richtig bereitet wurde, die Natronsalzlösung concentrirt, neutral oder schwach alkalisch und frei von sonstigen Basen ist, und wenn man sich ein für alle Mal merkt, dass sich saures metantimonsaures Natron stets krystallinisch und niemals flockig ausscheidet. Gilt es, auf diesem Wege sehr kleine Mengen von Natron neben viel Kali zu entdecken, so scheide man dieses erst durch Platinchlorid ab, entferne im Filtrat das Platin durch Schwefelwasserstoff (§. 127), filtrire, verdampfe zur Trockne, glühe gelinde, nehme mit ganz wenig Wasser auf und prüfe dann mit saurem metantimonsaurem Kali.

Ungleich leichter und rascher als auf nassem Wege, und auch mit weit grösserer Empfindlichkeit, lässt sich Kali und Natron durch die Flammenfärbung finden. Wir haben zwar gesehen, dass die Natronfärbung die Kalifärbung gänzlich verdeckt, selbst wenn nur eine kleine Menge Natronsalz bei viel Kalisalz sich befindet; nimmt man aber den Spectralapparat zu Hülfe, so erscheinen die Spectren beider so klar und schön, dass ein Irrthum nicht möglich ist. — Wem ein Spectralapparat nicht zu Gebote steht, der wird eine Kalifärbung auch in der durch Natron stark gelb gefärbten Flamme mittelst des mit einer Lösung von Indigo oder von übermangansaurem Kali gefüllten Glasprismas oder mittelst blauen Glases deutlich erkennen, die Natronfärbung aber wenn nöthig genauer prüfen, indem er in oben beschriebener Art Quecksilberjodid-Papier oder grünes Glas zu Hülfe nimmt.

Zur Nachweisung äusserst geringer Ammonmengen in wässerigen Lösungen, z. B. in natürlichen Gewässern, empfehlen sich Methoden, welche auf der Ausscheidung in Wasser unlöslicher Quecksilberverbindungen beruhen, in denen der Stickstoff des Ammoniaks oder dieser und ein Theil des Wasserstoffs vom Ammoniak enthalten ist.

a. Versetzt man Wasser, welches eine Spur freies oder kohlensaures Ammon enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung, so entsteht, selbst bei grosser Verdünnung, ein weisser Niederschlag: NH_2Hg_2Cl, — [NH_2HgCl], welchen man als Quecksilberchlorid-Quecksilberamid oder als Chlor-Dimerkurammonium betrachten kann,

$2NH_3 + 2HgCl = NH_2Hg_2Cl + NH_4Cl$, — $[2NH_3 + HgCl_2 = NH_2HgCl + NH_4Cl]$. Ist die Lösung ausserordentlich verdünnt, so entsteht keine Trübung, fügt man dann aber einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali oder von kohlensaurem Natron zu, so bildet sich auch bei sehr weitgehender Verdünnung nach einigen Minuten noch eine Trübung oder ein Opalisiren. Dieselbe Reaction tritt ein, wenn Wasser, welches eine Spur eines neutral reagirenden Ammonsalzes enthält, mit einigen Tropfen Quecksilberchloridlösung und einigen Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron versetzt wird. Der bei Zusatz kohlensauren Alkalis sich ausscheidende Niederschlag besteht aus 1 Aeq. der erst erwähnten Verbindung, vereinigt mit 2 Aeq. Quecksilberoxyd, $NH_3 + 4HgCl + 3(KO,CO_2) = (NH_2Hg_2Cl + 2HgO) + HO + 3KCl + 3CO_2$, — $[2NH_3 + 4HgCl_2 + 3K_2CO_3 = 2(NH_2HgCl + HgO) + H_2O + 6KCl + 3CO_2]$. Bei dem Zusatz von Quecksilberchlorid und kohlensaurem Natron ist zu beachten, dass die Mengen nicht so gross sein dürfen, um einen gelben Niederschlag von Quecksilberoxychlorid entstehen lassen zu können (Bohlig, Schöyen).

b. Fügt man zu einer kalihaltigen Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid*) etwas einer Ammon oder ein Ammonsalz enthaltenden Flüssigkeit, so entsteht bei irgend grösseren Mengen ein röthlich brauner Niederschlag, bei äusserst geringen aber immer noch — wenn auch erst nach einigem Stehen — eine gelbe Färbung, bedingt durch Ausscheidung von Jod-Tetramerkurammonium, $NHg_4J + 2HO$, — $[NHg_2J + H_2O]$. Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $4(HgJ,KJ) + 3(KO,HO) + NH_3 = (NHg_4J + 2HO) + 7KJ + 4HO$, — $[2(HgJ_2,K_2J_2) + 3KOH + NH_3 = (NHg_2J + H_2O) + 7KJ + 2H_2O]$. Erwärmen begünstigt die Abscheidung des Niederschlages, Chloralkalimetalle und Salze der Alkalien mit Sauerstoffsäuren hindern die Reaction nicht, wohl aber freie Kohlensäure, zweifach kohlensaure Salze, Cyan- und Schwefelalkalimetalle (J. Nessler).

§. 93.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Glieder der ersten Gruppe.

1. **Cäsiumoxyd** oder **Cäsion**, CsO, — $[Cs_2O]$, und 2. **Rubidiumoxyd** oder **Rubidion**, RbO, — $[Rb_2O]$. Die Verbindungen des Cäsiums und Rubidiums, namentlich die des letzteren, kommen verbreitet, aber nur in

*) Man bereitet dieselbe, indem man 2 Grm. Jodkalium in 5 CC. Wasser löst und unter Erwärmen Quecksilberjodid zusetzt, bis ein Theil ungelöst bleibt. Man verdünnt nach dem Erkalten mit 20 CC. Wasser, lässt eine Zeit lang stehen, filtrirt und versetzt 20 CC. des Filtrats mit 30 CC. concentrirter Kalilauge. Sollte die Flüssigkeit hierdurch trübe werden, so muss man sie nochmals filtriren.

sehr geringer Menge in der Natur vor. Man hat sie bis jetzt namentlich in den Mutterlaugen vieler Mineralwasser und in einigen Mineralien (Lepidolith, Melaphyr, Carnallit), das Cäsium in grösserer Menge im Pollux, das Rubidium in der Rübenmelasse und in Pflanzenaschen angetroffen. Die Cäsium- und Rubidiumverbindungen zeigen im Allgemeinen grosse Aehnlichkeit mit den Kaliumverbindungen, namentlich werden ihre wässerigen Lösungen schon bei mässiger Concentration durch *Platinchlorid* gefällt, auch färben die in Glühhitze flüchtigen Verbindungen die nicht leuchtende *Flamme* violett. Als charakteristische Unterschiede sind hervorzuheben, dass die durch Platinchlorid entstehenden Niederschläge weit unlöslicher in Wasser sind als das Kaliumplatinchlorid; so lösen bei 10° C. 100 Grm. Wasser 900 Milligramm Kaliumplatinchlorid, aber nur 154 Rubidium- und gar nur 50 Cäsium-Platinchlorid, — dass die Alaune ebenfalls grosse Unterschiede in Betreff ihrer Löslichkeit in kaltem Wasser zeigen; so lösen bei 17° C. 100 Thle. Wasser 13,5 Thle. Kalialaun, 2,27 Thle. Rubidionalaun und 0,619 Thle. Cäsionalaun — und vor Allem, dass die durch Cäsium- und Rubidiumverbindungen gefärbten Flammen vom Kaliumspectrum ganz verschiedene *Spectra* liefern (Tafel I.). Beim Cäsiumspectrum sind besonders die beiden blauen Linien α und β charakteristisch, welche sich durch eine ausserordentliche Intensität und Schärfe der Begrenzung auszeichnen; nächst ihnen ist noch die weniger hervortretende Linie γ zu erwähnen. — Beim Rubidiumspectrum fallen vor Allem die prachtvollen indigoblauen Linien α und β von ausserordentlicher Intensität ins Auge; weniger intensiv, aber immer noch höchst charakteristisch zeigen sich die rothen Linien γ und δ. Sollen beide Alkalien neben einander spectralanalytisch entdeckt werden, so wähle man nicht die kohlensauren Salze, da in diesen das Rubidium-Spectrum neben dem Cäsium-Spectrum nicht immer deutlich hervortritt, sondern die Chlormetalle (Allen, Heintz). — Schliesslich muss noch erwähnt werden, dass das kohlensaure Cäsiumoxyd in absolutem Weingeist löslich, das kohlensaure Rubidiumoxyd darin unlöslich ist. Eine Trennung derselben auf diesem Wege gelingt jedoch nur schwierig, da beide ein in Alkohol nicht ganz unlösliches Doppelsalz zu bilden scheinen. — Besser gelingt eine Trennung der sauren weinsteinsauren Salze, da das Rubidion-Bitartrat sich in 8,5 Thln. siedendem Wasser und in 84,57 Thln. von 25° C., das Cäsion-Bitartrat aber in 1,02 Thln. siedendem Wasser und in 10,32 Thln. von 25° C. löst (Allen), (Kali-Bitartrat erfordert zur Lösung 15 Thle. siedendes Wasser und 89 Thle. von 25° C.). — Auch durch Versetzen einer heissen, ziemlich viel überschüssige Salzsäure enthaltenden Lösung der Salze mit Zinnchlorid gelingt eine Trennung, indem unter diesen Umständen Cäsiumzinnchlorid als schwer löslicher Niederschlag sich ausscheidet, während Rubidium und Kalium nicht gefällt werden. Man hüte sich vor einer Verwechselung des Cäsiumzinnchlorids mit dem ebenfalls sehr schwer löslichen Ammoniumzinnchlorid (Stolba).

3. **Lithion**, LiO, — [Li_2O]. Das Lithion kommt verbreitet, aber nicht in grosser Menge in der Natur vor. Bei der Analyse von Mineralwassern und Pflanzenaschen begegnet man ihm häufig, bei der Analyse von Mineralien seltener, bei der Analyse technischer und pharmaceutischer Waaren selten. Das Lithion bildet den Uebergang von der ersten zur zweiten Gruppe. Es löst sich schwer in Wasser, wird an der Luft nicht feucht. Die Salze sind meist in Wasser löslich, zum Theil (Chlorlithium) zerfliesslich; — das kohlensaure Lithion ist, namentlich in kaltem Wasser, schwer löslich. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in Lithionsalzlösungen, wenn diese nicht allzu verdünnt sind, beim Kochen einen weissen krystallinischen, sich rasch

zu Boden setzenden Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Lithion, $3\,LiO, PO_5$ + aq., — [*$2\,Li_3PO_4$ + aq.*]; weit empfindlicher ist diese für das Lithion charakteristische Reaction, wenn man die Lösung des Lithionsalzes, nach Zusatz von phosphorsaurem Natron und von soviel Natronlauge, dass die Reaction eben alkalisch bleibt, zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Wasser aufweicht und ein gleiches Volum Ammonflüssigkeit zufügt, in welchem Falle selbst sehr kleine Lithionmengen als $3\,LiO, PO_5$ + aq., — [*$2\,Li_3PO_4$ + aq.*] abgeschieden werden. Der Niederschlag schmilzt vor dem Löthrohre, liefert mit Soda eine beim Schmelzen klare Perle, zieht sich, auf Kohle geschmolzen, in diese, löst sich in Salzsäure zu einer Flüssigkeit auf, welche, nach dem Verdünnen mit Ammon übersättigt, in der Kälte klar bleibt, beim Kochen aber einen schweren krystallinischen Niederschlag der oben genannten Verbindung liefert (Unterschiede von phosphorsauren alkalischen Erden). — *Weinsteinsäure* und *Platinchlorid* fällen selbst concentrirte Lösungen der Lithionsalze nicht. Bringt man Lithionsalze in der beim Kali (§. 89. 5) beschriebenen Weise in die *Gas-* oder *Löthrohrflamme*, so färbt sich die Flamme carminroth. Lithionhaltige Silicate erfordern, um die Reaction hervorzurufen, Zusatz von Gyps, besser noch von Gyps und reinem Flussspath im Verhältniss 2 : 1, — phosphorsaures Lithion liefert die Flammenfärbung, wenn man die geschmolzene Perle mit Salzsäure befeuchtet. Die Lithionfärbung wird von der Natronfärbung verdeckt und muss daher bei Anwesenheit desselben durch blaues Glas oder durch dünnere Schichten von Indigolösung betrachtet werden. Wenig Kali verdeckt die Lithionflamme nicht, neben viel Kali lässt sich Lithion entdecken, wenn man die Probe in den Schmelzraum bringt und die Flamme mit einer im gegenüberliegenden Schmelzraum erzeugten reinen Kaliflamme durch das Indigoprisma (§. 17) vergleichend beobachtet. Durch die dünneren Schichten erscheint dann die lithionhaltige Flamme röther als die reine Kaliflamme, bei etwas dickeren Schichten werden die Flammen endlich gleich roth, wenn das Verhältniss des Lithions zum Kali sehr gering ist; herrscht Lithion in der Probe vor, so nimmt die Intensität der roth gewordenen lithionhaltigen Flamme bei dickeren Schichten merklich ab, während die reine Kaliflamme dadurch fast nicht geschwächt wird. Auf diese Weise lassen sich in Kalisalzen noch einige Tausendtel Lithion entdecken. Natron, wenn es nicht in allzugrosser Menge vorhanden ist, ändert diese Vorgänge nur wenig (Cartmell, Bunsen).

Ganz ausgezeichnet schön ist das *Lithiumspectrum* (Tafel I.). Es ist namentlich charakterisirt durch die prächtig carminrothe Linie *α*, wenig hervortretend ist die orangegelbe, schwache Linie *β*. Die Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners liefert nur diese Linien; bringt man aber Chlorlithium in die höhere Temperatur einer Wasserstoffflamme, so tritt noch eine matte blaue Linie auf, welche bei Anwendung von Knallgas intensiv wird. Ihre Lage fällt fast zusammen mit der schwächsten von den beiden blauen Cäsiumlinien (Tyndall, Frankland). — Uebergiesst man Chlorlithium mit Weingeist und entzündet diesen, so färbt sich auch diese Flamme carminroth. Natronsalze verdecken die Reaction.

Um kleine Mengen Cäsion, Rubidion und Lithion neben sehr grossen Mengen Natron oder Kali zu finden, zieht man die trocknen Chlormetalle unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure mit Alkohol von 90 Proc. aus, wobei

bei weitem der grösste Theil des Chlornatriums und Chlorkaliums zurückbleibt. Die Lösung verdampft man zur Trockne, nimmt den Rückstand mit ganz wenig Wasser auf und fällt mit Platinchlorid. Der Niederschlag wird abfiltrirt, wiederholt mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, um beigemengtes Kaliumplatinchlorid zu entfernen, und zwischendurch im Spectralapparat geprüft. Man bringt zu dem Behufe geringe Mengen des Niederschlages auf ein kleines Stückchen befeuchteten Filtrirpapiers, umwickelt die mit dem Papier umhüllte Probe mit einem ganz feinen Platindraht, verkohlt das Papier in der Flammenspitze unter Vermeidung zu hoher Temperatur und bringt die Probe dann in den Schmelzraum der vor dem Spalt des Spectroskops eingestellten Flamme. Das Kaliumspectrum tritt alsdann mehr und mehr zurück, während die Spectren des Rubidiums und Cäsiums, wenn diese Metalle zugegen sind, sichtbar werden. — Die von dem Platinniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand gelinde im Wasserstoffstrom, um das Natriumplatinchlorid und das überschüssige Platinchlorid zu zersetzen, befeuchtet ihn mit Salzsäure, verdampft diese und zieht endlich das Chlorlithium mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether aus. Beim Verdunsten dieser Lösung bleibt das Chlorlithium fast rein zurück und kann weiter geprüft werden. Bevor man aus der einfachen Flammenfärbung einen Schluss auf Lithion zieht, überzeuge man sich, um Irrthümern vorzubeugen, durch Prüfung einer Probe des in Wasser gelösten Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol, dass Strontian und Kalk nicht zugegen sind. — Der mehrmals vorgeschriebene Zusatz von Salzsäure, bevor man das Chlorlithium mit Weingeist auszieht, ist deshalb nöthig, weil Chlorlithium schon bei mässigem Glühen durch Einwirkung von Wasserdampf in Aetzlithion übergeht, welches dann Kohlensäure anzieht und in Alkohol unlösliches kohlensaures Lithion liefert.

§. 94.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

Eigenschaften der Gruppe. Die alkalischen Erden sind im reinen (kaustischen) Zustande in Wasser löslich (die Magnesia freilich sehr schwer löslich). Diese Lösungen zeigen alkalische Reaction (die alkalische Reaction der Magnesia ist dann am deutlichsten wahrnehmbar, wenn sie auf befeuchtetes Reagenspapier gelegt wird). Die neutralen kohlensauren und phosphorsauren Verbindungen der alkalischen Erden sind in Wasser unlöslich. — Es werden daher die Lösungen der alkalisch erdigen Salze durch neutrale kohlensaure und phosphorsaure Alkalien niedergeschlagen. Dieses Verhalten unterscheidet die Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten. Von den Oxyden der folgenden Gruppen aber unterscheiden sie sich dadurch, dass ihre Lösungen weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt werden. — Die alkalischen Erden und ihre Salze sind weiss oder farblos, in der Glühhitze nicht flüchtig; die Lösungen ihrer salpetersauren Salze oder Chlormetalle werden durch kohlensauren Baryt nicht gefällt.

Besondere Reactionen.

§. 95.

a. **Baryt**, BaO, — *[BaO]*.

1. Der Baryt ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem etwas schwer löslich, von verdünnter Salz- oder Salpetersäure wird er leicht aufgenommen. Das Barythydrat schmilzt in Rothglühhitze, ohne sein Wasser abzugeben. Bei stärkerem Glühen verliert es dasselbe (Brügelmann).

2. Die Barytsalze sind meist in Wasser unlöslich. Die löslichen verändern Pflanzenfarben nicht; sie werden, mit Ausnahme des Chlorbaryums, Brombaryums und Jodbaryums, beim Glühen in einer Glasröhre zerlegt. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts und Kieselfluorbaryums, von verdünnter Salzsäure aufgenommen. — *Salpetersaurer Baryt* und *Chlorbaryum* sind unlöslich in *Alkohol*, zerfliessen nicht an der Luft. Concentrirtere Barytlösungen werden durch Zusatz von viel Salzsäure oder Salpetersäure gefällt, weil Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt in den concentrirten wässerigen Lösungen der genannten Säuren nicht löslich sind.

3. *Ammon* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Barytsalze keine Fällung, *Kalihydrat* oder *Natronhydrat* (kohlensäurefreies) fällt nur dann, wenn die Barytsalzlösungen sehr concentrirt sind. Wasser löst den entstandenen voluminösen Niederschlag — Barytkrystalle $BaO,HO + 8$ aq., — *[$Ba(OH)_2 + 8$ aq.]* — wieder auf.

4. *Kohlensaure Alkalien* fällen aus Barytlösungen kohlensauren Baryt, BaO,CO_2, — *[$BaCO_3$]*, in Gestalt eines weissen Niederschlages. Wenn die Flüssigkeit sauer war, tritt erst beim Erwärmen vollständige Fällung ein. Chlorammonium löst den Niederschlag in geringer, doch aber deutlich wahrnehmbarer Menge; daher entsteht in stark verdünnten, viel Chlorammonium enthaltenden Lösungen durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag.

5. *Schwefelsäure* und die löslichen *schwefelsauren Salze*, namentlich auch *Gypslösung*, bewirken selbst in sehr verdünnten Barytlösungen einen schweren, feinpulverigen, weissen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt, BaO,SO_3, — *[$BaSO_4$]*, der in Alkalien unlöslich, in verdünnten Säuren kaum irgend, in kochender concentrirter Salzsäure und Salpetersäure jedoch, sowie in concentrirten Lösungen von Ammonsalzen merklich löslich ist, in letzteren jedoch nur dann, wenn überschüssige Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze nicht vorhanden. — In der Regel entsteht der Niederschlag auf der Stelle. Nur in sehr verdünnten Auflösungen, namentlich stark sauren, entsteht er erst nach einiger Zeit.

6. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt aus Barytlösungen Kieselfluorbaryum, $BaFl, SiFl_2$, — $[BaFl_2, SiFl_4]$, in Gestalt eines farblosen, krystallinischen, schnell zu Boden sinkenden Niederschlages. In verdünnten Auflösungen entsteht er erst nach einiger Zeit, Salzsäure und Salpetersäure lösen ihn merklich auf. Bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol erfolgt die Fällung rasch und so vollständig, dass das Filtrat bei Zusatz von Schwefelsäure klar bleibt.

7. *Phosphorsaures Natron* bewirkt in neutralen oder alkalischen Lösungen einen weissen, in freien Säuren löslichen Niederschlag von phosphorsaurem Baryt, $2\,BaO, HO, PO_5$, — $[BaHPO_4]$. Zusatz von Ammon vermehrt die Menge des Niederschlages nur wenig, ein Theil desselben geht dabei in basisch phosphorsauren Baryt, $3\,BaO, PO_5$, — $[Ba_3(PO_4)_2]$, über. Chlorammonium löst den Niederschlag in deutlich wahrnehmbarer Menge.

8. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in mässig verdünnten Barytlösungen einen weissen, pulverigen, in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag von oxalsaurem Baryt, $2\,BaO, C_4O_6 + 2\,aq.$, — $[BaC_2O_4 + aq.]$. — Frisch gefällt löst sich derselbe auch in Oxal- und Essigsäure. Diese Lösungen lassen aber bald sauren oxalsauren Baryt, $BaO, HO, C_4O_6 + 2\,aq.$, — $[BaH_2C_4O_8 + 2\,aq.]$, in Gestalt eines krystallinischen Pulvers fallen.

9. *Chromsaures Kali*, gelbes wie rothes, erzeugt in Barytsalzlösungen bis zu sehr bedeutender Verdünnung einen hellgelben Niederschlag von chromsaurem Baryt, BaO, CrO_3, — $[BaCrO_4]$. Derselbe löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure; Ammon schlägt ihn aus der rothgelben Lösung wieder nieder. In Essigsäure und Chromsäure ist der Niederschlag fast unlöslich.

10. Lösliche zerriebene Barytsalze ertheilen, mit verdünntem *Weingeist* erhitzt, der Flamme desselben eine grünlich gelbe Farbe.

11. Bringt man Barytsalze am Platindraht in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere Weingeist-*Löthrohrflamme*, so färbt sich der Theil über, beziehungsweise vor der Probe gelbgrün. Die löslichen Barytsalze, ferner kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt zeigen die Reaction sofort oder bald, phosphorsaurer Baryt erst nach dem Befeuchten der Probe mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Auf letztere Weise lässt sich der Baryt auch in durch Säuren zersetzbaren Silicaten finden; durch Salzsäure unzersetzbare Silicate dagegen müssen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden. Der dabei erhaltene kohlensaure Baryt liefert dann die Reaction. Charakteristisch für die gelbgrüne Barytfärbung der Flamme ist, dass sie durch das grüne Glas blaugrün erscheint. Kalk und Strontian heben, wenn man die schwefelsauren Salze zur Prüfung verwendet, die Barytreaction nicht auf. — Das *Barytspectrum* ist auf Tafel I. dargestellt.

Die grünen Linien α und β sind die intensivsten, weniger hervortretend, aber doch noch charakteristisch, ist γ. — Da baryumhaltiger Platindraht im Handel vorkommt (Kraut), so gebietet es die Vorsicht, zunächst zu prüfen, ob nicht etwa der Platindraht allein schon ein Baryumspectrum liefert.

12. Durch kalte Lösungen von *doppelt-kohlensauren Alkalien* oder von *kohlensaurem Ammon* wird schwefelsaurer Baryt nicht, oder richtiger kaum merklich, zerlegt, ebenso verhält er sich zu einer kochenden Lösung von *1 Thl. kohlensaurem* und *3 Thln. schwefelsaurem Kali*. Kochende Lösungen einfach-kohlensaurer Alkalien zerlegen ihn bei wiederholter Einwirkung endlich vollständig, beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zersetzt er sich leicht; es bildet sich in Wasser lösliches schwefelsaures Alkali und in Wasser unlöslicher kohlensaurer Baryt.

§. 96.

b. Strontian, SrO, — *[SrO]*.

1. Der Strontian, sein Hydrat und seine Salze kommen in ihren allgemeinen Eigenschaften mit den entsprechenden Barytverbindungen fast völlig überein. — Das Strontianhydrat ist in Wasser schwerer löslich als das Barythydrat, es verliert sein Wasser erst bei starkem Glühen. — *Chlorstrontium* löst sich in *wasserfreiem Alkohol*, an feuchter Luft zerfliesst es. *Salpetersaurer Strontian* ist in *absolutem Alkohol* unlöslich, an der Luft nicht zerfliesslich.

2. Zu *Ammon*, *Kalihydrat* und *Natronhydrat*, wie auch zu den *kohlensauren Alkalien* und dem *phosphorsauren Natron* zeigen die Strontiansalze fast ganz dasselbe Verhalten wie die Barytsalze. — Kohlensaurer Strontian löst sich schwerer in Chlorammonium als kohlensaurer Baryt.

3. *Schwefelsäure* und *schwefelsaure Salze* fällen aus Strontianlösungen schwefelsauren Strontian, SrO,SO_3, — *[$SrSO_4$]*, in Gestalt eines weissen Niederschlages. Derselbe ist, aus concentrirten Lösungen gefällt, anfangs amorph flockig, später pulverig krystallinisch; — aus verdünnten Lösungen gefällt ist er sogleich pulverig krystallinisch. Erhitzen beschleunigt die Fällung sehr. Der schwefelsaure Strontian ist in Wasser weit löslicher als die entsprechende Barytverbindung, daher entsteht der Niederschlag in verdünnteren Lösungen erst nach einiger Zeit; er entsteht jedenfalls (auch in concentrirten Lösungen) erst nach einiger Zeit, wenn man zur Fällung *Gypssolution* anwendet. In Weingeist ist der schwefelsaure Strontian unlöslich, daher befördert Alkoholzusatz die Ausscheidung desselben. In Salzsäure und Salpetersäure löst er sich in merklicher Menge. Die Anwesenheit grösserer

Mengen dieser Säuren beeinträchtigt daher die Empfindlichkeit der Reaction ausserordentlich. Die salzsaure Lösung des schwefelsauren Strontians wird, nach dem Verdünnen mit Wasser, durch Chlorbaryum getrübt. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon löst sich der schwefelsaure Strontian auch beim Kochen nicht.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* bewirkt selbst in concentrirten Strontianlösungen keinen Niederschlag; auch bei Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol scheidet sich nichts ab, wenn die Lösung nicht allzu concentrirt ist.

5. *Oxalsaures Ammon* schlägt auch aus ziemlich verdünnten Lösungen oxalsauren Strontian, $2\,SrO, C_4O_6 + 5$ aq., — *[$2\,Sr\,C_2\,O_4 + 5$ aq.]*, als weisses, in Salzsäure und Salpetersäure leicht, in Ammonsalzen merklich, in Oxalsäure und Essigsäure dagegen nur wenig lösliches Pulver nieder.

6. *Saures chromsaures Kali* fällt Strontiansalzlösungen, selbst concentrirte, nicht, — auch *neutrales chromsaures Kali* bewirkt anfangs keinen Niederschlag; bei längerem Stehen aber scheidet sich bei nicht allzu grosser Verdünnung aus neutralen, nicht aber aus durch Essigsäure sauren Lösungen, hellgelber chromsaurer Strontian krystallinisch aus. Derselbe löst sich wenig in Wasser, leicht aber in Salzsäure, Salpetersäure und Chromsäure.

7. Werden in Wasser oder Alkohol lösliche Strontiansalze mit wässerigem *Weingeist* erhitzt und dieser angezündet, so ertheilen sie der Flamme, besonders beim Umrühren, eine sehr intensive carminrothe Färbung.

8. Bringt man ein Strontiansalz in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeistlöthrohrflamme*, so färbt sich die Flamme intensiv roth. Chlorstrontium zeigt die Reaction am deutlichsten, Strontian und kohlensaurer Strontian weniger deutlich, schwefelsaurer Strontian noch schwächer, die Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren nicht oder fast nicht. Man bringt daher die Probe zunächst für sich, dann nach dem Befeuchten mit Salzsäure, in die Flamme. Ist schwefelsaurer Strontian zu vermuthen, so setzt man die Probe kurze Zeit der reducirenden Flamme aus (um Schwefelstrontium zu erzeugen), bevor man sie mit Salzsäure befeuchtet. — Durch das *blaue Glas* betrachtet, erscheint die Strontianflamme — am deutlichsten, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe in der Flamme verspritzen lässt — purpurfarben bis rosa (Unterschied von Kalk, der hierbei ein schwaches Grüngrau zeigt). Bei Gegenwart von Baryt tritt die Strontianreaction nur beim ersten Einbringen der mit Salzsäure befeuchteten Probe in die Flamme ein. — Das *Strontiumspectrum* ist auf Tafel I. dargestellt. Es enthält viele charakteristische Linien, namentlich die Orangelinie α, die rothen Linien β und γ und

die blaue δ. Letztere ist besonders geeignet, Strontian neben Baryt und Kalk zu entdecken.

9. Schwefelsaurer Strontian wird bei Digestion mit Lösungen fixer neutraler kohlensaurer Alkalien zersetzt, er wird aber auch schon bei längerer Digestion mit Lösungen von *kohlensaurem Ammon* oder von *doppelt-kohlensaurem Kali* oder *Natron* vollständig zerlegt, ebenso, und zwar ungleich rascher, beim Kochen mit einer Lösung von *1 Thl. kohlensaurem* und *3 Thln. schwefelsaurem Kali* (wesentlicher Unterschied von schwefelsaurem Baryt).

§. 97.

c. **Kalk**, CaO, — *[CaO]*.

1. Der Kalk, sein Hydrat und seine Salze zeigen in den allgemeinen Eigenschaften Aehnlichkeit mit den entsprechenden Baryt- und Strontianverbindungen. Das Kalkhydrat ist in Wasser weit schwerer löslich als das Baryt- und Strontianhydrat, in heissem Wasser löst es sich weniger als in kaltem. — Das Kalkhydrat verliert beim Glühen sein Wasser. *Chlorcalcium* und *salpetersaurer Kalk* sind in *absolutem Alkohol* löslich, an der Luft zerfliesslich.

2. *Ammon*, *Kalihydrat*, *Natronhydrat*, *kohlensaure Alkalien* und *phosphorsaures Natron* zeigen gegen Kalksalze fast dasselbe Verhalten wie gegen Barytsalze. Frisch gefällter kohlensaurer Kalk, CaO,CO_2, — $[CaCO_3]$, ist voluminös, amorph, — nach einiger Zeit, sogleich beim Erhitzen, sinkt er zusammen und wird krystallinisch. Der frisch gefällte löst sich in Salmiaklösung ziemlich leicht, die Lösung trübt sich aber bald und setzt den grössten Theil des gelösten Salzes krystallinisch ab.

3. *Schwefelsäure* und *schwefelsaures Natron* bewirken in ganz concentrirten Kalklösungen sogleich weisse Niederschläge von schwefelsaurem Kalk, $CaO,SO_3 + 2$ aq., — $[CaSO_4 + 2\ aq.]$, welche von viel Wasser vollständig aufgenommen werden und in Säuren noch weit löslicher sind als in Wasser. In einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon löst sich der schwefelsaure Kalk beim Kochen leicht. In weniger concentrirten Kalklösungen entstehen die Niederschläge erst nach längerem Stehen, verdünntere werden nicht gefällt. Gypslösung kann natürlicher Weise keinen Niederschlag bewirken, aber auch eine mit 3 Thln. Wasser vermischte, kalt gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali bringt in Kalklösungen erst nach 12 oder 24 Stunden einen Niederschlag hervor. Sind Kalklösungen so verdünnt, dass Schwefelsäure allein keine Fällung bewirkt, so entsteht sie sogleich, oder, bei sehr verdünnten Lösungen, wenigstens nach einiger Zeit, wenn der Lösung das gleiche oder besser noch das doppelte Volumen Alkohol hinzugesetzt wird.

4. *Kieselfluorwasserstoffsäure* fällt Kalksalze nicht, auch nicht wenn ein gleiches Volumen Alkohol zugefügt wird.

5. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in Kalklösungen einen weissen pulverigen Niederschlag von oxalsaurem Kalk. Sind die Flüssigkeiten irgend concentrirt oder heiss, so entsteht der Niederschlag, $2\,CaO, C_4O_6 + 2$ aq., — [$Ca\,C_2\,O_4 + aq.$], sofort, sind sie dagegen sehr verdünnt und kalt, so bildet er sich erst nach einiger Zeit, ist alsdann deutlicher krystallinisch und besteht aus einem Gemenge des obigen Salzes mit $2\,CaO, C_4O_6 + 6$ aq., — [$Ca\,C_2\,O_4 + 3\,aq.$]. — Der oxalsaure Kalk löst sich leicht in Salz- und Salpetersäure, nicht merklich aber in Essigsäure und Oxalsäure.

6. *Chromsaures Kali*, rothes wie gelbes, fällt Kalksalzlösungen nicht.

7. Lösliche Kalksalze ertheilen, mit wässerigem *Weingeist* erhitzt, der Flamme eine gelbrothe Farbe, welche mit der durch Strontian gefärbten verwechselt werden kann.

8. Kalksalze, in den Schmelzraum der Bunsen'schen *Gasflamme* oder auch in die innere *Weingeistlöthrohrflamme* gebracht, färben dieselbe gelbroth. Chlorcalcium zeigt die Reaction am deutlichsten, schwefelsaurer Kalk erst, nachdem er angefangen hat sich zu zersetzen, auch kohlensaurer am deutlichsten, nachdem die Kohlensäure entwichen ist. Verbindungen mit feuerbeständigen Säuren färben die Flamme nicht, wohl aber, sofern sie durch Salzsäure zerlegt werden, nach dem Befeuchten damit. Um ihr mehr Einwirkung zu gestatten, schlägt man das Oehr des Platindrahtes platt, bringt ein wenig der Kalkverbindung darauf, lässt fritten, fügt einen Tropfen Salzsäure zu, der im Oehr hängen bleibt, und schiebt dann in den Schmelzraum. In dem Augenblick, in welchem der wie beim Leidenfrost'schen Phänomen ohne Sieden verdampfende Tropfen verschwindet, tritt die Reaction am deutlichsten ein (Bunsen). Die Kalkfärbung der Flamme erscheint, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe verspritzen lässt, durch das *grüne Glas* zeisiggrün, Unterschied von Strontian, der unter gleichen Umständen ein verschwindend schwaches Gelb liefert (Merz). Bei Gegenwart von Baryt tritt die Reaction nur dann ein, wenn man die mit Salzsäure befeuchtete Probe eben in die Flamme bringt. — Das *Kalkspectrum* zeigt Tafel I. Charakteristisch ist namentlich die intensiv grüne Linie β, ferner die intensive Orangelinie α, — nur bei sehr guten Apparaten sichtbar, weil weit weniger lichtstark, ist die indigblaue Linie, rechts von G im Sonnenspectrum.

9. Zu einfach- und zu doppelt-kohlensauren Alkalien, sowie zu einer Lösung von kohlensaurem und schwefelsaurem Kali verhält sich der schwefelsaure Kalk wie der schwefelsaure Strontian.

§. 98.

d. **Magnesia** (Bittererde), MgO, — *[MgO]*.

1. Das *Magnesium* ist silberweiss, hart, geschmeidig, von 1,743 specif. Gew.; es schmilzt in mässiger Rothglühhitze und verflüchtigt sich in Weissglühhitze. An der Luft zum Glühen erhitzt, verbrennt es mit blendend weisser Flamme zu Magnesia. In trockner Luft behält es seinen Glanz, in feuchter überzieht es sich nach und nach mit Magnesiahydrat. Reines Wasser wird bei gewöhnlicher Temperatur durch Magnesium nicht zerlegt, in mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuertem aber löst sich das Magnesium unter Wasserstoffentwickelung leicht und rasch.

2. Die Magnesia und ihr Hydrat sind weisse, weit voluminösere Pulver als die entsprechenden Verbindungen der anderen alkalischen Erden. Sie lösen sich in kaltem wie heissem Wasser kaum. Das Magnesiahydrat verliert beim Glühen sein Wasser.

3. Die Magnesiasalze sind in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen schmecken ekelhaft bitter, verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden, mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia, beim gelinden Glühen, meist sogar schon beim Abdampfen ihrer Lösungen, zerlegt. In starker Weissglühhitze verliert auch die schwefelsaure Magnesia ihre Säure. Die unlöslichen Magnesiasalze werden fast sämmtlich von Salzsäure leicht aufgenommen.

4. *Ammon* fällt aus den Lösungen neutraler Magnesiasalze einen Theil der Magnesia als Magnesiahydrat, MgO,HO, — *[Mg(OH)$_2$]*, in Gestalt eines weissen voluminösen Niederschlages. Der andere Theil der Magnesia bleibt, mit dem bei der Zersetzung entstandenen Ammonsalze zu einem durch einen geringen Ammonüberschuss nicht zerlegbaren Doppelsalze verbunden, in Auflösung. Diese Neigung der Magnesiasalze, mit Ammonverbindungen solche Doppelsalze zu bilden, bedingt es, dass bei Gegenwart einer genügenden Menge eines neutral reagirenden Ammonsalzes Magnesiasalze durch Ammon nicht gefällt werden, oder, was dasselbe ist, dass Ammon in Magnesialösungen, welche eine hinlängliche Menge freier Säure enthalten, keinen Niederschlag erzeugt, und dass eine durch Ammon in neutraler Lösung erzeugte Fällung durch Zusatz von Chlorammonium wieder verschwindet. Man beachte, dass Lösungen, welche auf 1 Aeq. Magnesiasalz nur 1 Aeq. Ammonsalz (schwefelsaures Ammon, Chlorammonium) enthalten, zwar bei Zusatz von wenig überschüssigem Ammon klar bleiben, dass aber bei Zusatz von viel überschüssigem Ammon ein Theil der Magnesia gefällt wird.

5. *Kali-*, *Natron-*, *Baryt-* und *Kalkhydrat* fällen aus Magnesialösungen Magnesiahydrat. Seine Ausscheidung wird durch Aufkochen sehr begünstigt. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze lösen das gefällte Hydrat nach dem Auswaschen wieder auf. Werden sie der Magnesialösung vor dem Zusatz des Fällungsmittels in genügender Menge zugemischt, so entsteht durch wenig Alkali gar kein Niederschlag. Wird aber die Lösung alsdann mit Alkaliüberschuss gekocht, so muss er natürlich zum Vorschein kommen, weil ja dadurch das Ammonsalz, die Bedingung seines Gelöstbleibens, zersetzt und entfernt wird. — Man beachte, dass Magnesiahydrat auch in den Lösungen von Chlorkalium, Chlornatrium, schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Natron löslicher ist als in Wasser und dass in Folge dessen seine Ausfällung weniger vollständig erfolgt, wenn jene Salze in grösserer Menge vorhanden sind oder sich bilden. — Aus solchen Lösungen wird jedoch die Magnesia durch einen Ueberschuss von Kalioder Natronlauge zum grösseren Theil ausgefällt.

6. *Kohlensaures Kali* oder *kohlensaures Natron* bewirken in neutralen Magnesialösungen einen weissen Niederschlag von basisch-kohlensaurer Magnesia, $4(MgO,CO_2) + MgO,HO + x$ aq., — $[4\,MgCO_3 + Mg(OH)_2 + x\,aq.]$. Der fünfte Theil der Kohlensäure des zersetzten kohlensauren Alkalis erhält einen Theil der kohlensauren Magnesia als doppelt-kohlensaures Salz in Lösung. Durch Kochen wird diese Kohlensäure ausgetrieben und ein weiterer Niederschlag, $MgO,CO_2 + 3$ aq., — $[MgCO_3 + 3\,aq.]$, erzeugt. Erhitzen der Flüssigkeit beschleunigt daher die Ausscheidung und vermehrt die Menge des Niederschlages. Chlorammonium und ähnliche Ammonsalze können, wenn sie in genügender Menge vorhanden, auch diese Fällung verhindern und lösen den Niederschlag, wenn er ausgewaschen worden, leicht auf.

7. Versetzt man Magnesialösung mit *kohlensaurem Ammon*, so bleibt die Flüssigkeit anfangs stets klar. Beim Stehen aber scheidet sich, wenn die Lösungen concentrirt sind, rascher, — wenn sie verdünnter sind, langsamer, ein krystallinischer Niederschlag aus, welcher bei geringerem Zusatz von kohlensaurem Ammon kohlensaure Magnesia, $MgO,CO_2 + 3$ aq., — $[MgCO_3 + 3\,aq.]$, bei grösserem kohlensaure Ammon-Magnesia, $MgO,CO_2 + NH_4O,CO_2 + 4$ aq., — $[Mg(NH_4)_2(CO_3)_2 + 4\,aq.]$, ist. Nur wenn die Lösungen stärker verdünnt sind, bildet sich kein Niederschlag. Zusatz von Ammon wie auch von überschüssigem kohlensaurem Ammon begünstigt die Ausscheidung sehr. Salmiak wirkt ihr entgegen, kann aber bei grösserer Concentration der Lösungen die Bildung des Niederschlages nicht verhindern.

8. *Phosphorsaures Natron* schlägt aus Magnesialösungen, wenn sie nicht zu verdünnt sind, phosphorsaure Magnesia, $2\,MgO,HO,PO_5$

$+$ 14 aq., — *[$MgHPO_4$ + 7 aq.]*, als weisses Pulver nieder. Beim Kochen scheidet sich basisch-phosphorsaure Magnesia, 3 MgO, PO_5 + 7 aq., — *[$Mg_3(PO_4)_2$ + 7 aq.]*, ab und zwar auch dann, wenn die Lösungen ziemlich verdünnt sind. — Setzt man aber der Magnesialösung vor dem Zusatz des phosphorsauren Natrons *Salmiak* und *Ammon* zu, so entsteht, auch wenn dieselbe sehr verdünnt ist, ein weisser, krystallinischer Niederschlag von basisch-phosphorsaurer Ammon-Magnesia, 2 MgO, NH_4O, PO_5 + 12 aq., — *[$MgNH_4PO_4$ + 6 aq.]*. Seine Abscheidung aus verdünnten Flüssigkeiten wird durch Umrühren derselben mit einem Glasstabe beschleunigt. Ist die Verdünnung so gross, dass kein Niederschlag mehr entsteht, so werden doch nach einiger Zeit die Bahnen, die man an der Wandung des Gefässes beim Umrühren genommen hat, als weisse (durch Salzsäure verschwindende) Striche sichtbar. Wasser und Ammonsalzsolutionen lösen den Niederschlag kaum, — Säuren aber, selbst Essigsäure, leicht auf. In ammonhaltigem Wasser ist er so gut wie unlöslich.

9. *Oxalsaures Ammon* bewirkt in stark verdünnten Lösungen keinen Niederschlag, in weniger verdünnten entsteht zwar anfangs kein Niederschlag, nach längerem Stehen aber bilden sich Krystallrinden von verschiedenen Ammon-Magnesia-Oxalaten. In ganz concentrirten Magnesialösungen erzeugt oxalsaures Ammon sehr bald Niederschläge von oxalsaurer Magnesia, 2 MgO, C_4O_6 + 4 aq., — *[MgC_2O_4 + 2 aq.]*, welche geringe Mengen der oben genannten Doppelsalze enthalten. — Salmiak, mehr noch Salmiak und freies Ammon, wirken der Entstehung dieser Niederschläge entgegen, verhindern sie aber in der Regel nicht ganz.

10. *Schwefelsäure*, *Kieselfluorwasserstoffsäure* und *chromsaures Kali* fällen die Lösungen der Magnesiasalze nicht.

11. Magnesiasalze bewirken keine Flammenfärbung.

---

§. 99.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Schwerlöslichkeit des Magnesiahydrats, die Leichtlöslichkeit der schwefelsauren Magnesia (wenn dieselbe nicht als Kieserit, d. h. als 1 Aeq. Wasser enthaltende, natürlich vorkommende schwefelsaure Magnesia vorhanden) und die Neigung der Magnesiasalze mit Ammonverbindungen Doppelsalze zu bilden, sind die drei Hauptpunkte, in denen sich die Magnesia von den anderen alkalischen Erden unterscheidet. Um dieselbe in allen alkalische Erden enthaltenden Lösungen zu erkennen, entfernen wir immer zuerst den Baryt, Strontian und Kalk, im Falle sie zugegen sind. Es geschieht dies am bequemsten (weil man die genannten Basen dabei in einer für die weitere Untersuchung geeigneten Verbin-

dungsform erhält) durch kohlensaures Ammon unter Zusatz von etwas Ammon und von Chlorammonium und unter gelindem Erwärmen. Sind die Lösungen einigermaassen verdünnt und filtrirt man etwa nach einer Stunde ab, so erhält man kohlensauren Baryt, Strontian und Kalk auf dem Filter, während die Magnesia vollständig gelöst bleibt und in das Filtrat übergeht. Da aber Chlorammonium etwas kohlensauren Baryt und, wenngleich in weit geringerem Grade, Kalk löst, so finden sich geringe Mengen dieser Basen im Filtrate, ja — wenn überhaupt nur Spuren zugegen waren — können diese gänzlich gelöst geblieben sein. Bei genauen Untersuchungen theile man daher das Filtrat in drei Theile, versetze den einen zur Entdeckung der gelösten Spur Baryt mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure, den zweiten mit oxalsaurem Ammon, um auch die geringe Menge des in die Lösung übergegangenen Kalks nicht zu übersehen. Veranlassen beide Reagentien — auch nach einiger Zeit — keine Trübung, so prüfe man den dritten Theil mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia. Entsteht dagegen durch eines der Reagentien eine Trübung, so filtrire man den allmählich sich absetzenden Niederschlag ab, bevor man auf Magnesia prüft, — und entstehen Niederschläge durch beide Reagentien, so vermische man die beiden ersten Proben, filtrire die Mischung, welche jedenfalls noch alkalisch sein muss, nach einiger Zeit und prüfe das Filtrat. — Dass ein durch oxalsaures Ammon entstandener Niederschlag wirklich oxalsaurer Kalk und nicht etwa oxalsaure Ammonmagnesia ist, lässt sich prüfen, indem man ihn in etwas Salzsäure löst, verdünnte Schwefelsäure und dann Weingeist zusetzt.

Um in dem durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlag Baryt, Strontian und Kalk nachzuweisen, löst man denselben in etwas verdünnter Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und versetzt ein Pröbchen der Lösung mit Gypssolution. Ein sogleich entstehender Niederschlag lässt den Baryt erkennen. Den Rest der Lösung dampft man fast zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol, in welchem sich nach einiger Digestion Chlorstrontium und Chlorcalcium lösen, während das Chlorbaryum grösstentheils zurückbleibt. Vermischt man die alkoholische Lösung mit dem gleichen Volum Wasser und einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure, so schlägt sich, wenn man einige Stunden Zeit gönnt, auch der letzte Rest von Baryt als Kieselfluorbaryum nieder. Das weingeistige Filtrat versetzt man mit verdünnter Schwefelsäure. Strontian und Kalk werden hierdurch ausgefällt. Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit schwachem Weingeist aus und kocht die schwefelsauren Salze mit einer nicht zu geringen Menge einer concentrirten Auflösung von schwefelsaurem Ammon unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und unter Zusatz von etwas Ammon, so dass die Flüssigkeit schwach alkalisch bleibt, einige Zeit hindurch. Es bleibt alsdann der schwefelsaure Strontian ungelöst, während der schwefel-

saure Kalk sich löst. Nachdem man die abfiltrirte Lösung stark verdünnt hat, fällt man daraus den Kalk durch oxalsaures Ammon. — Statt dieses Verfahrens kann man das Gemenge von schwefelsaurem Strontian und schwefelsaurem Kalk auch mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kochen. Hierdurch gehen die Sulfate in kohlensaure Verbindungen über. Löst man diese nach dem Auswaschen in wenig Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne, zerreibt den Rückstand und digerirt ihn längere Zeit mit absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether, so löst sich unter Zurücklassung des salpetersauren Strontians der salpetersaure Kalk. Jener lässt sich alsdann leicht weiter untersuchen, indem man seine concentrirte wässerige Lösung mit Gypslösung prüft, während man aus der alkoholischen Lösung des salpetersauren Kalks den Kalk mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen kann. Der gefällte schwefelsaure Kalk muss, mit Wasser behandelt, eine Lösung liefern, welche durch oxalsaures Ammon sogleich relativ stark gefällt wird. — Die Trennung des Baryts von Strontian und Kalk lässt sich auch mit Hülfe von chromsaurem Kali bewirken. Man löst zu dem Ende die kohlensauren Salze am besten in Essigsäure und fällt die Lösung mit neutralem (gelbem) chromsaurem Kali (Kämmerer). Der Baryt wird hierdurch fast ganz vollständig als chromsaurer Baryt ausgefällt, während Strontian und Kalk in Lösung bleiben. Dieselben können aus derselben durch verdünnte Schwefelsäure unter Weingeistzusatz oder mittelst kohlensauren Ammons gefällt und nach den zuvor beschriebenen Methoden getrennt werden. — Um die alkalischen Erden in ihren phosphorsauren Salzen zu erkennen, werden diese am zweckmässigsten durch Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron zerlegt (siehe §. 142), — in ihren oxalsauren Verbindungen erkennt man sie, nachdem man dieselben durch Glühen in kohlensaure Salze verwandelt hat. — Liegen die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden zur Untersuchung vor, so kann man deren Gemenge zuerst mit kleinen Quantitäten siedenden Wassers ausziehen. Die Lösung enthält die ganze Menge der schwefelsauren Magnesia, wenn dieselbe nicht als Kieserit vorhanden, nebst einer geringen Quantität schwefelsauren Kalks. Den Rückstand digerire man, nach H. Rose's Angabe, 12 Stunden lang mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon in der Kälte, oder koche ihn 10 Minuten lang mit einer Lösung von 1 Thl. kohlensaurem und 3 Thln. schwefelsaurem Kali, filtrire, wasche aus und behandle sodann mit verdünnter Salzsäure, welche den entstandenen kohlensauren Strontian und Kalk und, wenn Kieserit zugegen war, die entstandene kohlensaure Magnesia oder kohlensaure Ammon-Magnesia, stets aber auch eine geringe Spur Baryt (Fresenius) auszieht, den unzersetzt gebliebenen schwefelsauren Baryt aber zurücklässt. Letzteren kann man durch Schmelzen mit kohlensauren Alkalien zerlegen. Die erhaltenen Lösungen sind nach den obigen Angaben weiter zu prüfen.

Ungleich leichter als auf dem bisherigen, aber langwierigen — freilich aber auch eine annähernde Schätzung der relativen Mengen gestattenden — nassen Wege, lassen sich Baryt, Strontian und Kalk durch Flammenfärbung unter Anwendung des Spectralapparates auch dann entdecken, wenn sie alle zusammen vorkommen. Man bringt die Probe je nach der Natur der Säure entweder geradezu oder nach dem Glühen in der Reductionsflamme und Befeuchten mit Salzsäure in die Flamme. — Gilt es, sehr kleine Mengen von Baryt und Strontian neben grossen Kalkmengen nachzuweisen, so glüht man einige Gramm der kohlensauren Verbindungen im Platintiegel einige Minuten lang sehr stark über dem Gebläse (wobei kohlensaurer Baryt und Strontian weit leichter kaustisch werden, als dies bei Abwesenheit von kohlensaurem Kalk geschehen würde), kocht das Glühproduct mit wenig Wasser aus, filtrirt, dampft mit Salzsäure zur Trockne und prüft nun diesen Rückstand spectralanalytisch (Engelbach). — Sollen in Barytmineralien Spuren von Kalk und Strontian nachgewiesen werden, so führt man die Basen in Chlormetalle über, zieht diese mit sehr kleinen Mengen absoluten Alkohols aus und untersucht die Abdampfungsrückstände spectralanalytisch. — Handelt es sich um Auffindung von Kalk- und Baryt-Spuren in Strontianmineralien, so zieht man die Chloride wiederholt erst mit kaltem, dann mit heissem Alkohol aus. In dem ersten Auszuge findet man den Kalk, in den späteren Strontian, in dem letzten oder in dem Rückstand den Baryt (die Proben sind in der Reductionsflamme zu glühen, dann mit Salzsäure befeuchtet in die Flamme zu bringen) Bunsen. — Ueber die Nachweisung des Magnesiums mit Hülfe eines Absorptionsspectrums vergl. H. W. Vogel und F. v. Lepel, Zeitschr. f. anal. Chem. 17. 89.

§. 100.

Dritte Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Thonerde, Chromoxyd.

Seltener vorkommende Glieder: Beryllerde, Thorerde, Zirkonerde, Yttererde, Oxyde des Cers, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure.

Eigenschaften der Gruppe. Die Oxyde der dritten Gruppe sind im reinen Zustande und als Hydrate in Wasser unlöslich. Die Schwefelverbindungen ihrer Metalle können auf nassem Wege nicht dargestellt werden. Schwefelwasserstoff fällt daher die Lösungen nicht, Schwefelammonium fällt aus den Lösungen der Salze, in denen die Oxyde der dritten Gruppe die Base darstellen*), in gleicher Weise wie Ammon,

*) Die Oxyde der dritten Gruppe können sich fast alle sowohl mit Säuren als mit Basen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, z. B. die Thonerde mit Kali zu

die Oxydhydrate. Dieses Verhalten zu Schwefelammonium unterscheidet die Oxyde der dritten Gruppe von den vorhergehenden.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

§. 101.

a. **Thonerde**, Al_2O_3, — $[Al_2O_3]$.

1. Das Aluminium ist ein fast weisses Metall. Es oxydirt sich beim Liegen an der Luft nicht, und in compacten Massen selbst beim Glühen kaum. Es lässt sich feilen und ist sehr dehnbar, sein specif. Gewicht ist nur 2,67. In der hellen Rothglühhitze ist es schmelzbar. Das Aluminium zersetzt Wasser selbst in der Kochhitze nicht. Es löst sich unter Entwickelung von Wasserstoff leicht in Salzsäure, sowie in erwärmter Kalilauge, von Salpetersäure wird es selbst beim Erhitzen nur langsam gelöst.

2. Die Thonerde ist in der Glühhitze nicht flüchtig und, wie auch ihr Hydrat, weiss oder farblos. Sie löst sich in verdünnten Säuren langsam und sehr schwierig, in warmer concentrirter Salzsäure etwas leichter. Schmelzendes saures schwefelsaures Kali nimmt sie leicht auf zu einer in Wasser löslichen Masse. Das Hydrat ist im amorphen Zustande leicht, im krystallisirten sehr schwer löslich in Säuren. Nach dem Glühen mit Alkalien wird die Thonerde, oder genauer das entstandene Thonerdealkali, von Säuren leicht aufgenommen.

3. Die Thonerdesalze sind weiss oder farblos, nicht flüchtig, theils löslich, theils unlöslich. Das wasserfreie Chloraluminium ist fest, farblos, krystallinisch, flüchtig. Die löslichen Sauerstoffsalze schmecken süsslich, zusammenziehend, röthen Lackmus und verlieren beim Glühen ihre Säuren. Die unlöslichen werden, mit Ausnahme gewisser natürlich vorkommender Verbindungen, von Salzsäure gelöst. Die in Salzsäure unlöslichen werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron-Kali oder saurem schwefelsaurem Kali aufgeschlossen. Sie können aber auch zersetzt und gelöst werden, wenn man sie im feingepulverten Zustande mit Salzsäure von 25 Proc. oder mit einer Mischung von 3 Gewthln. Schwefelsäurehydrat und 1 Gewthl. Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren zwei Stunden lang auf 200° bis 210° C. erhitzt (A. Mitscherlich).

4. *Kalilauge* oder *Natronlauge* fällt aus den Auflösungen der Thonerdesalze einen voluminösen Niederschlag von alkalihaltigem,

---

Thonerde-Kali, mit Schwefelsäure zu schwefelsaurer Thonerde. Sie stehen somit theilweise auf der Grenze zwischen Basen und Säuren. Diejenigen, welche letzteren näher stehen, werden daher, wie es bei den letzten drei Gliedern der Fall, auch schon Säuren genannt.

meist auch mit basischem Salze gemengtem Thonerdehydrat, $Al_2O_3, 3HO$, — $[Al_2(OH)_6]$, welcher sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig löst. Die Lösung bleibt beim Sieden klar, durch Chlorammonium aber wird die Thonerde schon in der Kälte, vollständiger beim Erwärmen, wieder niedergeschlagen (vergl. §. 53). Der Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Chlorammonium. Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali- oder Natron-Hydrat nicht.

5. *Ammon*, und ebenso auch *Schwefelammonium*, bewirkt gleichfalls einen Niederschlag von mit basischem Salz gemengtem, ammonhaltigem Thonerdehydrat. Er wird von einem sehr bedeutenden Ueberschuss von Ammon ebenfalls gelöst, aber schwierig, und zwar um so schwieriger, je mehr Ammonsalze die Thonerdelösung enthält. Kochen begünstigt die Ausfällung, indem dabei das überschüssige Ammon entweicht. Aus diesem Verhalten erklärt sich die vollständige Fällung des Thonerdehydrats aus seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge durch Zusatz von überschüssigem Chlorammonium und namentlich durch Erhitzen mit demselben.

6. *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch-kohlensaure Thonerde, im Ueberschuss fixer kohlensaurer Alkalien etwas, im Ueberschuss kohlensauren Ammons in noch geringerem Maasse löslich. Kochen begünstigt die Ausfällung durch letzteres.

7. Digerirt man die Auflösung eines Thonerdesalzes mit fein zertheiltem *kohlensaurem Baryt*, so tritt die Säure des ersteren zum grösseren Theil an den Baryt, die dadurch ausgetriebene Kohlensäure entweicht, die Thonerde aber schlägt sich als mit basischem Thonerdesalz gemengtes Hydrat vollständig nieder, und zwar geschieht dies schon bei kalter Digestion.

NB. Zu 4, 5, 6 u. 7. Weinsteinsäure, Citronensäure und andere nichtflüchtige organische Säuren verhindern die Fällung der Thonerde als Hydrat oder basisches Salz, wenn sie in irgend erheblicher Menge zugegen sind, völlig, — Anwesenheit von Zucker und ähnlichen organischen Substanzen beeinträchtigt die Vollständigkeit der Fällung.

8. *Phosphorsaures Natron* fällt aus den Auflösungen der Thonerdesalze phosphorsaure Thonerde, $Al_2O_3, PO_5 + 8aq.$, — $[Al_2P_2O_8 + 8aq.]$. Der voluminöse, weisse Niederschlag löst sich leicht in Kali- oder Natronlauge, schwierig in Ammon und fast nicht bei Gegenwart von Ammonsalzen. Chlorammonium fällt ihn daher aus den Lösungen in Kali- oder Natronlauge. — Der Niederschlag löst sich leicht in Salzsäure oder Salpetersäure, aber nicht in Essigsäure (Unterschied von Thonerdehydrat); essigsaures Natron fällt ihn daher aus seiner Auflösung in Salzsäure, wenn diese nicht zu sehr vorherrscht. — Weinsteinsäure, Zucker etc. hindern die Fällung der phosphorsauren Thonerde nicht, wohl aber Citronensäure (Grothe).

9. *Oxalsäure* und deren Salze fällen die Lösungen der Thonerdesalze nicht.

10. *Schwefelsaures Kali* zu ganz concentrirten Thonerdesalzlösungen gesetzt, veranlasst, dass sich allmählich schwefelsaures Thonerde-Kali, Alaun: $KO, SO_3 + Al_2O_3, 3SO_3 + 24$ aq., — [$K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24$ *aq.*] in Krystallen oder als Krystallpulver abscheidet.

11. Wird Thonerde oder eine Verbindung derselben auf Kohle vor dem Löthrohre geglüht, alsdann mit etwas Lösung von *salpetersaurem Kobaltoxydul* befeuchtet und von Neuem stark geglüht, so erhält man eine ungeschmolzene, tief himmelblaue Masse, eine Verbindung der beiden Oxyde. Die Farbe tritt erst beim Erkalten deutlich hervor. Bei Kerzenlicht erscheint sie violett. Die Reaction ist nur dann einigermaassen entscheidend, wenn die Thonerdeverbindung ziemlich frei von anderen Oxyden und wenn sie unschmelzbar oder schwer schmelzbar ist; vollständig entscheidend ist sie nie, weil es nicht nur leicht schmelzbare, sondern auch einige schwer oder nicht schmelzbare thonerdefreie Verbindungen (z. B. die neutralen Phosphate der alkalischen Erden) gibt, welche mit Kobaltlösung geglüht blau werden können.

§. 102.

b. Chromoxyd, Cr_2O_3, — [Cr_2O_3].

1. Das Chromoxyd ist ein grünes, sein Hydrat in der Regel ein bläulich graugrünes Pulver. Dieses löst sich in Säuren leicht, das nicht geglühte Oxyd schwieriger, das geglühte Oxyd fast nicht.

2. Die Chromoxydsalze haben eine grüne oder violette Farbe. Manche derselben lösen sich in Wasser, die meisten in Salzsäure. Die Lösungen zeigen entweder eine schön grüne oder eine dunkelviolette Farbe, welche letztere jedoch beim Erhitzen in die grüne übergeht. Die Chromoxydsalze, welche flüchtige Säuren enthalten, verlieren diese beim Glühen; die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus. Wasserfreies Chromchlorid ist krystallinisch, schwer flüchtig, violett, nicht löslich in Wasser und Säuren.

3. *Kali-* wie *Natron-Hydrat* bewirkt in den grünen wie in den violetten Lösungen der Chromoxydsalze einen bläulich grünen Niederschlag von Chromoxydhydrat, der sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels leicht und vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit löst. Wird diese Lösung anhaltend gekocht, so scheidet sich der Niederschlag wieder vollständig ab, so dass die überstehende Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Wird die alkalische Lösung mit Chlorammonium versetzt, so wird das gelöste Chromoxydhydrat

ebenfalls wieder gefällt. Erhitzen begünstigt die vollständige Abscheidung.

4. *Ammon*, und ebenso auch *Schwefelammonium*, fällt aus den grünen Lösungen der Chromoxydsalze graugrünes, aus den violetten Lösungen graublaues Chromoxydhydrat. Jener Niederschlag löst sich in kalter Salzsäure zu einer rothvioletten, dieser zu einer blauvioletten Flüssigkeit. Auf Zusammensetzung und Farbe dieser Hydrate üben auch andere Umstände (Concentration, Art des Ammonzusatzes etc.) Einfluss aus. In überschüssigem Ammon lösen sich die Hydrate in der Kälte in geringer Menge zu einer pfirsichblüthrothen Flüssigkeit auf; wird aber die Lösung nach dem Zusatze von überschüssigem Ammon gekocht, so ist die Fällung vollständig.

5. *Kohlensaure Alkalien* fällen basisch-kohlensaures Chromoxyd, welches sich im Ueberschuss der Fällungsmittel nur schwierig und langsam löst.

6. *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Chromoxydlösungen alles Chromoxyd als mit basischem Salz gemengtes grünliches Hydrat. Die Abscheidung erfolgt schon in der Kälte, ist aber erst nach längerer Digestion vollständig.

NB. Zu 4, 5, 6. Die Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammon wird bei violetten wie grünen Chromoxydlösungen durch Weinsteinsäure, Citronensäure, Zucker, auch durch Oxalsäure, mehr oder weniger beeinträchtigt, bei längerem Stehen lösen sich nicht selten die erst entstandenen Niederschläge wieder vollständig zu violetten oder grünen Flüssigkeiten; — die Fällbarkeit durch kohlensaures Natron wird durch die genannten Säuren oft gänzlich gehindert; — die Fällung durch kohlensauren Baryt bleibt bei Anwesenheit der genannten Säuren unvollständig.

7. Versetzt man die Auflösung des Chromoxyds in Kali- oder Natronlauge mit etwas überschüssigem braunem *Bleihyperoxyd* und kocht kurze Zeit, so wird das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Man erhält daher beim Filtriren eine gelbe Flüssigkeit, eine Auflösung von chromsaurem Bleioxyd in Kali- oder Natronlauge. Beim Ansäuern mit Essigsäure scheidet sich jenes als gelber Niederschlag ab (Chancel). Sehr kleine Spuren von Chromsäure weist man in dieser Flüssigkeit noch sicherer nach, indem man sie mit Salzsäure ansäuert und mit Wasserstoffhyperoxyd und Aether zusammenbringt, vergl. Chromsäure (§. 138).

8. Wird Chromoxyd oder eine Verbindung desselben mit *salpetersaurem* und *kohlensaurem Natron*, oder besser noch mit *chlorsaurem Kali* und *kohlensaurem Natron* zusammengeschmolzen, so geht das Chromoxyd in Chromsäure über; man erhält daher gelbes, in Wasser mit intensiv gelber Farbe lösliches chromsaures Alkali. Die Reactionen der Chromsäure siehe §. 138.

9. *Phosphorsalz* löst Chromoxyd und seine Salze sowohl in der Oxydations- als auch in der Reductionsflamme zu klaren, schwach gelbgrünen Gläsern auf, deren Farbe beim Erkalten ins Smaragdgrüne übergeht. Borax verhält sich ähnlich. Man bedient sich der Bunsen'schen Gasflamme (§. 16) oder der Löthrohrflamme.

---

§. 103.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Löslichkeit des Hydrats der Thonerde in Kalilauge wie Natronlauge [oder auch in Barytwasser, welches letztere anzuwenden ist, wenn keine von Kieselsäure und Thonerde freien Aetzalkalilaugen zu Gebote stehen (Beckmann)], und die Fällbarkeit desselben aus der alkalischen Lösung durch Chlorammonium bieten ein sicheres Erkennungsmittel für die Thonerde, wenn kein Chromoxyd zugegen ist. Ist dieses daher vorhanden, was entweder schon die Farbe der Lösung oder die Reaction mit Phosphorsalz zu erkennen gibt, so muss es abgeschieden werden, bevor man auf Thonerde prüfen kann. Diese Abscheidung geschieht am vollständigsten, wenn 1 Thl. der gemengten Oxyde mit 2 Thln. kohlensaurem und 2 Thln. chlorsaurem Kali geschmolzen wird, was in einem Platintiegel geschehen muss. Kocht man die gelbe Masse mit Wasser, so bleibt ein Theil der Thonerde zurück, während sich alles Chrom als chromsaures Alkali und der Rest der Thonerde als Thonerde-Alkali löst. Säuert man die Lösung mit Salpetersäure an, so wird sie rothgelb, fügt man alsdann Ammon zu, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch geworden, so scheidet sich der Rest der Thonerde aus.

Die Ausscheidung des Chromoxyds durch Kochen seiner Lösung in Kali- oder Natronlauge ist ebenfalls, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wird, hinlänglich genau, sie gibt aber nichtsdestoweniger (wenn nur wenig Chromoxyd zugegen, oder organische Materien, wenn auch nur in geringer Menge, vorhanden sind) häufig zu Täuschungen Anlass. Ich mache zugleich darauf aufmerksam, dass die Löslichkeit des Chromoxydhydrates in überschüssiger kalter Kali- oder Natronlauge durch die Anwesenheit anderer Oxyde (Mangan-, Nickel-, Kobaltoxydul und namentlich Eisenoxyd) sehr beeinträchtigt, ja bei starkem Vorwalten der fremden Oxyde ganz aufgehoben wird. — Wohl zu beachten ist endlich noch der die Fällung der Thonerde und des Chromoxyds durch Ammon, kohlensaures Natron etc. hindernde oder beeinträchtigende Einfluss, den — wie oben erwähnt — nichtflüchtige organische Säuren, Zucker etc., ausüben. Sind daher organische Substanzen zugegen, so geht man immer am sichersten, wenn man glüht, den Rückstand mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali schmelzt und dann verfährt wie zuvor angegeben. — In Betreff der Nachweisung

sehr geringer Thonerdespuren mittelst Cochenilletinctur vergl. Luckow (Zeitschr. f. anal. Chem. 3. 362), mittelst einer alkoholischen Lösung von Morin und der darin hervorgerufenen Fluorescenz vergl. Goppelsröder (daselbst 7. 208) und in Betreff der Nachweisung der Thonerde mittelst eines Absorptionsspectrums H. W. Vogel, daselbst 15. 332 und derselbe und F. v. Lepel, daselbst 17. 89.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der dritten Gruppe.

§. 104.

1. **Beryllerde,** Be_2O_3, — [Be_2O_3]. Vorkommen selten, als kieselsaure Beryllerde im Phenakit, neben anderen kieselsauren Salzen im Beryll, Euklas und einigen anderen seltenen Mineralien. Weisses, geschmackloses, in Wasser unlösliches Pulver. Nach dem Glühen in Säuren schwer und langsam aber vollständig löslich, leicht löslich nach dem Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali; das Hydrat löst sich in Säuren leicht. Die Verbindungen haben grosse Aehnlichkeit mit den Thonerdeverbindungen. Die löslichen Salze schmecken süss und herb, reagiren sauer; die in der Natur vorkommenden Beryll-Silicate werden beim Schmelzen mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali vollkommen aufgeschlossen. Wasserfreies Chlorberyllium ist in der Hitze flüchtig. — *Kalihydrat, Natronhydrat, Ammon* und *Schwefelammonium* fällen aus den Salzlösungen weisses flockiges Hydrat. Dasselbe löst sich wenig in Ammon, leicht in Kali- und Natronlauge, daraus durch Salmiak fällbar; die concentrirten alkalischen Lösungen bleiben beim Kochen klar, die verdünnteren setzen bei längerem Kochen fast alle Beryllerde ab (Unterschied von Thonerde). *Weinsteinsäure* verhindert die Fällung durch Alkalien. — Bei fortgesetztem Kochen mit *Salmiak* löst sich frisch gefälltes Hydrat unter Austreibung von Ammoniak als Chlorberyllium (Unterschied von Thonerde). *Kohlensaure Alkalien* fällen weisse kohlensaure Beryllerde; dieselbe löst sich in einem grossen Ueberschuss der fixen kohlensauren Alkalien, in einem weit geringeren von kohlensaurem Ammon (besonders charakteristischer Unterschied von Thonerde, aber — weil sich bei Gegenwart von Beryllerde auch etwas Thonerde in kohlensaurem Ammon löst (Joy) — keine Grundlage zur vollständigen Trennung beider). Beim Sieden der Lösung in kohlensaurem Ammon scheidet sich die Beryllerde leicht und vollständig als basisch-kohlensaures Salz aus, beim Sieden der durch fixe kohlensaure Alkalien bewirkten Lösung aber scheidet sich nur beim Verdünnen ein Theil der Beryllerde als Hydrat aus. — Versetzt man die Auflösung eines Beryllerdesalzes mit phosphorsaurem Ammon (phosphorsaures Natron kann dasselbe nicht ersetzen) in beträchtlichem Ueberschuss, löst den entstandenen Niederschlag in Salzsäure, fügt unter stetem Erwärmen Ammon tropfenweise zu bis zur neutralen Reaction — ein Ueberschuss ist zu vermeiden — und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so nimmt der anfangs schleimige Niederschlag (phosphorsaure Ammon-Beryllerde) krystallinische Beschaffenheit an und setzt sich rasch zu Boden. Citronensäure verhindert die Reaction nicht (Unterschied von Thonerde, welche unter gleichen Umständen nie einen krystallinischen und bei Gegenwart von Citronensäure gar keinen Niederschlag liefert). Anwesenheit von viel Thonerde verhindert bei

Gegenwart von Citronensäure die Abscheidung des Beryllerdeniederschlages (C. Rössler). *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion nicht, wohl aber beim Kochen. — *Oxalsäure* und *oxalsaure Salze* fällen nicht (Unterschied von Thorerde, Zirkonerde, Yttererde, Ceroxyd, Lanthan und Didymoxyd). Mit 2 Thln. Fluorwasserstoff-Fluorkalium geschmolzen liefert Beryllerde eine Schmelze, welche sich in mit Flusssäure angesäuertem Wasser löst (Trennungsmittel von Thonerde, welche gleich behandelt als Fluor-Aluminium-Fluorkalium zurückbleibt). — Zur Entdeckung kleinerer Beryllerdemengen neben viel Thonerde löst man die Hydrate in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt — wenn nöthig unter Zuhülfenahme einer sehr geringen Menge Salzsäure — den Rückstand mit wenig Wasser auf, spült in eine am unteren Ende zugeschmolzene Röhre von starkem böhmischem Glas, bringt schwefelsaures Kali hinzu (auf 1 Thl. Thonerde etwa 12 Thle.), ferner so viel Wasser, dass sich das Salz beim Erhitzen lösen kann, schmelzt die Röhre zu, erwärmt erst bis sich Alles gelöst hat, und erhitzt dann eine halbe Stunde auf 180° C. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre, filtrirt das ausgeschiedene basisch-schwefelsaure Thonerde-Kali ab, fällt die Lösung mit Ammon, löst den abfiltrirten Niederschlag in Salzsäure, gibt soviel Citronensäure zu, dass durch Ammon keine Fällung entsteht und scheidet alsdann die Beryllerde als krystallinische phosphorsaure Ammon-Beryllerde ab (C. Rössler). — Mit *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und geglüht, liefern die Beryllverbindungen graue Massen.

2. **Thorerde,** ThO_2, — [ThO_2]. Vorkommen im Thorit, Monacit etc., sehr selten. Weiss oder grau, geglüht nur beim Erhitzen mit einer Mischung von 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Wasser, nicht in anderen Säuren löslich, auch nicht nach dem Schmelzen mit Alkalien. Beim Abdampfen von aus dem oxalsauren Salz durch Glühen erhaltener Thorerde mit Salzsäure oder Salpetersäure dagegen bilden sich die entsprechenden Salze in Form firnissartiger Verbindungen, welche in Wasser leicht und klar löslich sind. Salzsäure und Salpetersäure fällen daraus salzsaure oder salpetersaure Verbindungen, — selbst Schwefelsäure kann unter Umständen einen Niederschlag darin bewirken (Bahr). Das Hydrat löst sich feucht leicht, getrocknet schwer in Säuren. Chlorthorium ist nicht flüchtig. — Der Thorit (kieselsaure Thorerde) wird durch mässig concentrirte Schwefelsäure wie auch durch concentrirte Salzsäure zersetzt. — *Kalihydrat, Ammon, Schwefelammonium* fällen aus den Salzlösungen weisses Hydrat, im Ueberschuss — auch des Kalihydrats — (Unterschied von Thonerde und Beryllerde) unlöslich; Weinsteinsäure verhindert die Fällung. — *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Ammon* fällen basisch-kohlensaures Salz, im Ueberschuss der Fällungsmittel, wenn concentrirt, leicht, wenn verdünnt, schwer löslich (Unterschied von Thonerde). Die Lösung in kohlensaurem Ammon scheidet schon bei 50° C. wieder basisches Salz ab. — *Kohlensaurer Baryt* fällt die Thorerde vollständig aus. — *Fluorwasserstoffsäure* fällt anfangs gelatinös, bald aber pulverig erscheinendes Fluorthorium. Dasselbe ist in Wasser und Fluorwasserstoffsäure unlöslich (Unterschied von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Titansäure). — *Oxalsäure* fällt weiss (Unterschied von Thon- und Beryllerde), der Niederschlag löst sich in Oxalsäure und auch in verdünnten Mineralsäuren nicht, wohl aber in einer freie Essigsäure enthaltenden Lösung von essigsaurem Ammon (Unterschied von Yttererde und Ceroxyd), der Niederschlag löst sich in einer kochenden concentrirten Lösung von oxalsaurem Ammon und fällt nicht wieder nieder, wenn man verdünnt und erkalten lässt (Unterschied von Cer, Lanthan, Didym und Yttrium (Bun-

sen). — Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* **fällt langsam**, aber vollständig (Unterschied von Thon- und **Beryllerde). Der Niederschlag** — schwefelsaures Thorerde-Kali — **löst sich nicht in einer concentrirten** Lösung von schwefelsaurem Kali, langsam in kaltem, **leicht in heissem** Wasser. Aus einer Lösung von neutraler schwefelsaurer **Thorerde in kaltem** Wasser scheidet sich dieselbe *beim Erhitzen* in **Gestalt eines schweren**, weissen, käsigen Niederschlages aus (Unterschied von Thonérde **und Beryllerde**). Der Niederschlag löst sich wieder in **kaltem Wasser (Unterschied von** Titansäure). *Unterschwefligsaures Natron* **schlägt aus neutralen oder schwach** sauren Lösungen, beim Kochen, mit Schwefel gemengte unterschwefligsaure Thorerde nieder, doch ist die Fällung nicht **ganz vollständig** (Unterschied von Yttererde und Didymoxyd).

3. **Zirkonerde**, ZrO_2, — [*ZrO_2*]. Im Zirkon und einigen anderen seltenen Mineralien. Weisses Pulver, in Salzsäure unlöslich, nach längerem Erhitzen mit einer Mischung von 2 Schwefelsäurehydrat und 1 **Wasser bei** Wasserzusatz löslich. Auch durch Schmelzen mit sauren **schwefelsauren** Alkalien oder mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium werden **lösliche Zirkonerdesalze** erhalten. Das Hydrat gleicht dem Thonerdehydrat, **kalt gefällt und** noch feucht löst es sich leicht, heiss gefällt oder getrocknet **schwer in Salzsäure**. Die in Wasser löslichen Salze röthen Lackmus, die in **der Natur** vorkommenden Zirkonsilicate sind durch kohlensaures Natron **aufschliessbar**. Man schmelzt sie fein geschlämmt mit 4 Thln. desselben bei **hoher Temperatur**. Die Schmelze gibt an Wasser kieselsaures Natron ab, **sandiges Zirkonerde-Natron** bleibt zurück. Dasselbe wird, nach dem Auswaschen, **in Salzsäure** gelöst. Besonders leicht lässt sich der Zirkon auch durch **Schmelzen mit** Fluorwasserstoff-Fluorkalium in Rothglühhitze zersetzen. **Man erhält Fluorsiliciumkalium** und Fluorzirkoniumkalium. — *Kalihydrat*, *Natronhydrat*, *Ammon* und *Schwefelammonium* fällen aus den Salzlösungen **flockiges Hydrat**, im Ueberschuss der Fällungsmittel, auch des Kalihydrats **und Natronhydrats** (Unterschied von Thonerde und Beryllerde) unlöslich; **auch von kochender** Salmiaklösung wird dasselbe nicht gelöst (Unterschied **von Beryllerde). Weinsteinsäure** verhindert die Fällung durch Alkalien. *Kohlensaures Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen allmählich basisch-kohlensaure **Zirkonerde als flockigen** Niederschlag. Er löst sich in einem grösseren **Ueberschuss von kohlensaurem** Kali, leichter in doppelt-kohlensaurem Kali, **am leichtesten in kohlensaurem Ammon** (Unterschied von Thonerde); aus dieser **Lösung scheidet sich beim Sieden** gallertartiges Hydrat aus. — *Oxalsäure* **fällt voluminöse oxalsaure Zirkonerde** (Unterschied von Thon- und Beryllerde), **löslich in Oxalsäure-Ueberschuss**, namentlich beim Erwärmen, löslich in Salzsäure, **wie auch in einer** überschüssigen Lösung von oxalsaurem Ammon und **zwar schon in der Kälte** (Unterschied von Thorerde). Die Lösung wird durch **Ammoniak wieder vollständig** gefällt. Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* **liefert** bald einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels **unlöslichen Niederschlag** von schwefelsaurem Zirkonerde-Kali (Unterschied **von Thon- und** Beryllerde), der — kalt gefällt — in viel Salzsäure **löslich, heiss gefällt in** Wasser und Salzsäure fast ganz unlöslich ist (Unterschied **von Thorerde und** Ceroxyd). — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht vollständig, **auch nicht beim** Kochen. — *Fluorwasserstoffsäure* fällt nicht (Unterschied **von Thor- und** Yttererde), *unterschwefligsaures Natron* fällt beim Kochen **(Unterschied von** Yttererde wie von Didym). Die Ausscheidung der unterschwefligsauren **Zirkonerde** erfolgt beim Kochen auch dann, wenn auf 1 Thl. **des Oxyds 100 Thle.** Wasser kommen (wichtig im Hinblick auf vollständige **Trennung von Ceroxyd).**

Säuert man die Lösungen der Zirkonerdesalze mit Salzsäure oder Schwefelsäure schwach an, taucht *Curcumapapier* ein und trocknet, so färbt sich dasselbe rothbraun (Unterschied von den anderen Erden). Wäre Titansäure zugegen, welche unter denselben Umständen Curcumapapier bräunt, also die Zirkonerde-Reaction verdeckt, so behandelt man die saure Lösung zuerst mit Zink, um die Titansäure zu Titanoxyd zu reduciren, dessen Lösung nicht auf Curcumapapier einwirkt (Pisani).

4. **Yttererde,** Y_2O_3, — [Y_2O_3]. Im Gadolinit, Orthit, Yttrotantalit, selten. — Die Yttererde ist, wenn rein, weiss, sie glüht in der Oxydationsflamme mit weissem Licht ohne zu schmelzen oder sich zu verflüchtigen. In Salpetersäure, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte schwierig, beim Erwärmen aber nach längerer Zeit vollständig (Bahr und Bunsen). Die Lösungen sind ungefärbt, die Salze ebenfalls, sie reagiren sauer und schmecken süsslich adstringirend. Die Yttererde liefert unter keinen Umständen ein Spectrum, weder ein directes, noch in den Lösungen ihrer Salze ein Absorptionsspectrum (Bahr und Bunsen). Wasserfreies Chloryttrium ist nicht flüchtig (Unterschied von Thon-, Beryll-, Zirkonerde). — *Kalihydrat* fällt weisses, in Kaliüberschuss unlösliches Hydrat (Unterschied von Thon- und Beryllerde). *Ammon* und *Schwefelammonium* zeigen gleiches Verhalten. — *Kohlensaure Alkalien* fällen weiss. Der Niederschlag löst sich in kohlensaurem Kali schwer, in doppelt-kohlensaurem Kali und in kohlensaurem Ammon leichter (aber lange nicht so leicht als der Berylllniederschlag). Die Lösung des reinen Hydrats in kohlensaurem Ammon scheidet beim Kochen alle Yttererde ab; ist aber gleichzeitig Salmiak zugegen, so wird dieser bei weiterem Erhitzen unter Ammoniakabscheidung zersetzt und die Yttererde löst sich wieder als Chloryttrium. Aus gesättigten Lösungen von kohlensaurer Yttererde in kohlensaurem Ammon scheidet sich leicht kohlensaures Yttererdeammon ab, was zu beachten. — *Oxalsäure* fällt weiss (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich nicht in Oxalsäure, schwer in verdünnter Salzsäure, wird beim Kochen mit oxalsaurem Ammon partiell gelöst, beim Verdünnen und Erkalten scheidet sich das Oxalat wieder fast vollständig aus (Unterschied von Thorerde). — *Schwefelsaures Yttererdekali* löst sich in Wasser und in einer Lösung von schwefelsaurem Kali leicht (Unterschied von Thorerde, Zirkonerde und den Ceritbasen). — *Kohlensaurer Baryt* fällt nicht (Unterschied von Thonerde, Thorerde, Cerdioxyd, Lanthanoxyd, Didymoxyd), beim Kochen unvollständig. — *Curcuma* wird durch die angesäuerten Salzlösungen nicht verändert (Unterschied von Zirkonerde). *Weinsteinsäure* hindert die Ausfällung durch Alkalien nicht (charakteristischer Unterschied von Thon-, Beryll-, Thor-, Zirkonerde). Der Niederschlag ist weinsteinsaure Yttererde. Die Fällung erfolgt oft erst nach einiger Zeit, ist aber vollständig. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt nicht (Unterschied von Thonerde, Thorerde, Zirkonerde, Titansäure). — *Fluorwasserstoff* fällt (Unterschied von Thonerde, Beryllerde, Zirkonerde, Titansäure), der Niederschlag ist gelatinös, unlöslich in Wasser und Fluorwasserstoff; ungeglüht löst er sich in Mineralsäuren, geglüht wird er nur von concentrirter Schwefelsäure zersetzt. — Mit *Borax* oder *Phosphorsalz* gibt die Yttererde in innerer wie äusserer Flamme klare, heiss wie kalt farblose Perlen (Unterschied von Ceroxyd und Didymoxyd).

Neben dem Yttrium finden sich im Gadolinit etc. noch eine Anzahl anderer ähnlicher Elemente, als Erbium, Terbium, Ytterbium, Scandium, Thulium, Decipium, Philippium etc., deren Studium noch nicht als irgend abgeschlossen betrachtet werden kann, weshalb ich auf die Angabe ihres Verhaltens und ihrer Reactionen verzichten muss.

5. **Oxyde des Cers.** Das Cer kommt selten in der Natur vor, hauptsächlich als kieselsaures Ceroxyd im Cerit und Orthit, als phosphorsaures im Monacit und in Verbindung mit Fluor im Fluocerit. Es verbindet sich mit Sauerstoff in zwei Verhältnissen zu Ceroxyd, Ce_2O_3, — [Ce_2O_3], von Manchen Ceroxydul genannt und zu Cerdioxyd, CeO_2, — [CeO_2], von Anderen Ceroxyd oder Cerhyperoxyd, früher Ceroxyduloxyd genannt. — Das Ceroxyd — durch Glühen des Cerdioxyds oder des kohlensauren oder oxalsauren Ceroxyds im Wasserstoffstrom erhalten — stellt ein weisses oder blaugraues Pulver dar, welches an der Luft rasch Sauerstoff aufnimmt und unter Erhitzung in Cerdioxyd übergeht. Die Ceroxydsalze sind weiss oder farblos, die wässerigen Lösungen der löslichen Ceroxydsalze sind farblos, schmecken süss, schrumpfend, zeigen kein Absorptionsspectrum. Cerchlorid ist nicht flüchtig (Unterschied des Cers von Aluminium, Beryllium und Zirkonium). Das schwefelsaure Ceroxyd lässt beim Kochen seiner Lösung Salz niederfallen, welches sich beim Erkalten wieder löst. — Der Cerit (wasserhaltiges kieselsaures Ceroxyd) wird beim Schmelzen mit kohlensaurem Natron zersetzt; auch concentrirte Schwefelsäure zersetzt ihn. *Kalihydrat* fällt aus den Lösungen der Ceroxydsalze weisses, an der Luft unter Sauerstoff-Aufnahme gelb werdendes Ceroxydhydrat. Es löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels (Unterschied von Thon- und Beryllerde). — Ammon fällt meistens basische, im Ueberschuss unlösliche Salze. Weinsteinsäure verhindert die Fällung (Unterschied von Yttererde). — *Kohlensaures Ammon* fällt weisses, anfangs amorphes, allmählich krystallinisch werdendes kohlensaures Ceroxyd, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas löst. — *Oxalsäure* fällt weisses, anfangs amorphes, allmählich krystallinisch werdendes oxalsaures Ceroxyd. Die Fällung ist vollständig, auch aus mässig sauren Lösungen (Unterschied von Thon- und Beryllerde). Der Niederschlag löst sich nicht in Oxalsäure, aber in sehr viel Salzsäure, etwas in kochender concentrirter Lösung von oxalsaurem Ammon, beim Verdünnen und Erkalten sich fast vollständig wieder ausscheidend (Unterschied von Thorerde). — Eine gesättigte Lösung von *schwefelsaurem Kali* fällt, auch aus etwas sauren Lösungen, weisses schwefelsaures Ceroxyd-Kali (Unterschied von Thon- und Beryllerde), schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser (Bahr), fast gar nicht in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali löslich (Unterschied von Yttererde). Durch Kochen mit viel Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, lässt sich der Niederschlag lösen. — *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte nicht, aber beim Erhitzen vollständig. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt beim Kochen auch sehr concentrirte Lösungen nicht. Der niederfallende Schwefel reisst nur geringe Mengen des Salzes mit nieder. — *Unterchlorigsaure Alkalien* fällen hellgelbes Cerdioxydhydrat. — Löst man ein Ceroxydsalz in Salpetersäure unter Zufügen eines gleichen Volums Wasser, fügt eine geringe Menge *Bleihyperoxyd* zu und kocht einige Minuten, so färbt sich die Lösung, auch wenn nur geringe Mengen Cer zugegen, in Folge der Bildung von Cerdioxydsalz, gelb. Verdampft man diese Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Entweichen eines Theiles der Säure, so löst mit Salpetersäure angesäuertes Wasser kein Cer (wohl aber demselben etwa beigemengtes Didym- und Lanthanoxyd) (Gibbs).

Das Cerdioxyd, durch Glühen des Ceroxydhydrates, des kohlensauren oder oxalsauren Ceroxyds an der Luft, oder durch Erhitzen salpetersauren Ceroxyds erhalten, stellt ein, heiss pomeranzengelbes, kalt gelblichweisses Pulver dar. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure unter Erwärmen und meist unter Sauerstoffentwickelung zu einer gelben, schwefelsaures Cerdioxyd und schwefelsaures Ceroxyd enthaltenden Flüssigkeit. Salpetersäure wie Salzsäure lösen es auch beim Erhitzen kaum, letztere aber leicht bei Jodkaliumzusatz unter Freiwerden von Jod, oder bei Zusatz von Alkohol zu Cerchlorid, Ce_2Cl_3, — [$Ce_2 Cl_6$]. — Das Cerdioxydhydrat löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure. Salzsäure löst es unter Chlorentwickelung zu Chlorid. Die Cerdioxydsalze sind gelb oder roth, die Lösungen gelb, dieselben werden durch schweflige Säure unter Entfärbung in Oxydsalze verwandelt. Die Cerdioxydsalzlösungen werden durch kohlensauren Baryt in der Kälte langsam aber vollständig gefällt, — *unterschwefligsaures Natron* fällt eine Lösung von salpetersaurem Cerdioxyd.

Borax und *Phosphorsalz* lösen die Ceroxyde in der äusseren Flamme zu rothgelben Perlen (Unterschied von den früher besprochenen Erden), die Färbung vermindert sich — oft bis zum Verschwinden — beim Erkalten. In der inneren Flamme erhält man farblose Perlen.

6. **Lanthanoxyd,** La_2O_3, — [$La_2 O_3$]. Begleitet in der Regel das Ceroxyd. Es ist weiss, beim Glühen an der Luft unveränderlich (Unterschied von Ceroxyd), verwandelt sich in Berührung mit kaltem Wasser langsam, mit heissem rasch in milchweisses Hydrat. Oxyd wie Oxydhydrat bläuen geröthetes Lackmuspapier, lösen sich in siedender Salmiaklösung, desgleichen in verdünnten Säuren. Das Lanthanoxyd steht somit der Magnesia nahe. Die Salze sind farblos, die gesättigte Lösung des schwefelsauren Lanthanoxyds in kaltem Wasser scheidet schon bei 30° C. einen Theil des Salzes ab (Unterschied von Ceroxyd). *Schwefelsaures Kali, Oxalsäure* und *oxalsaures Ammon* (einwirkend auf oxalsaures Lanthanoxyd) liefern die beim Ceroxyd erwähnten Reactionen. — *Kalihydrat* fällt im Ueberschuss unlösliches, an der Luft sich nicht bräunendes Hydrat. — *Ammon* fällt basische Salze, welche beim Auswaschen milchig durchs Filter gehen. — Der durch kohlensaures Ammon entstehende Niederschlag löst sich gar nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels (Unterschied von Ceroxyd). Uebersättigt man eine kalte verdünnte Lösung von essigsaurem Lanthanoxyd mit Ammon, wäscht den schleimigen Niederschlag mehrmals mit kaltem Wasser und fügt etwas gepulvertes *Jod* hinzu, so entsteht eine allmählich die ganze Masse durchdringende Blaufärbung (charakteristischer Unterschied des Lanthans von den anderen Erden). *Kohlensaurer Baryt* fällt das Lanthanoxyd aus den Lösungen seiner Salze schon in der Kälte vollständig.

7. **Didymoxyd,** Di_2O_3, — [$Di_2 O_3$]. Begleitet mit dem Lanthanoxyd das Ceroxyd. Nach starkem Glühen weiss, mit Salpetersäure befeuchtet und schwach geglüht in dunkelbraunes Hyperoxyd, bei starkem Glühen wieder in weisses Oxyd übergehend. Verwandelt sich, mit Wasser in Berührung, langsam in Hydrat, zieht rasch Kohlensäure an, reagirt nicht alkalisch, löst sich leicht in Säuren, auch in kochender Salmiaklösung. Die in Wasser löslichen Salze und deren concentrirte Lösungen haben röthliche oder schwachviolette Farbe. Das salpetersaure Didymoxyd geht beim Erhitzen zunächst in ein basisches Salz über (Unterschied von Lanthan), welches in der Hitze wie in der Kälte grau ist. Das Chlordidym ist nicht flüchtig. Die gesättigte Lösung des schwefelsauren Salzes scheidet, nicht bei 30° C., wohl aber beim Kochen, Salz ab. *Kalihydrat* fällt im Ueberschuss unlösliches, an der Luft

sich nicht veränderndes Hydrat. — *Ammon* fällt basisches Salz, nicht in Ammon, aber etwas in Chlorammonium löslich. — *Kohlensaure Alkalien* fällen reichlich, der Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss, auch nicht des kohlensauren Ammons (Unterschied von Ceroxyd), aber etwas in concentrirter Salmiaklösung. Weinsteinsäure verhindert die Fällung durch Alkalien. — *Oxalsäure* fällt fast vollständig, der Niederschlag löst sich schwer in kalter Salzsäure, wohl aber beim Erhitzen. Gegen oxalsaures Ammon verhält er sich wie oxalsaures Ceroxyd. *Kohlensaurer Baryt* fällt das Didymoxyd aus seinen Lösungen langsam aber vollständig. Eine concentrirte Lösung von *schwefelsaurem Kali* fällt Didymlösungen langsamer und weniger vollständig als Ceroxydlösungen. Der Niederschlag (schwefelsaures Didymoxydkali) löst sich nicht in einer Auflösung von schwefelsaurem Kali, auch nicht in Wasser (Delafontaine), wohl aber — wenn auch schwer — in heisser Salzsäure. — *Unterschwefligsaures Natron* fällt Didymlösungen nicht. Das Didymhyperoxyd ist braun, in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Didymchlorid, in Sauerstoffsäuren unter Sauerstoffentwickelung zu Didymoxydsalzen löslich. — Mit *Borax* liefert Didymoxyd in beiden Flammen ein fast farbloses, nur bei grösseren Mengen schwach amethystrothes Glas. — *Phosphorsalz* löst in der Oxydationsflamme zur bläulichen bis amethystrothen Perle. In der Reductionsflamme verschwindet die Farbe. Mit *Soda* in der äusseren Flamme erhält man eine grauweisse Masse (Unterschied von Mangan). Besonders charakteristisch für das Didym ist das Absorptionsspectrum, welches die Lösungen der Didymoxydsalze liefern. Dasselbe ist zuerst von Gladstone, später von O. L. Erdmann und Delafontaine beschrieben worden. Bahr und Bunsen haben die Lage der Linien genau beschrieben (Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 110).

Zur Trennung des Cers von Lanthan und Didym kann man sich einer der folgenden Methoden bedienen: a. Man neutralisirt die Lösung der drei Basen, wenn sie sauer ist, annähernd, ohne dass jedoch eine bleibende Fällung eintreten darf, setzt eine genügende Menge von essigsaurem Natron und einen Ueberschuss von unterchlorigsaurem Natron zu und kocht einige Zeit; es fällt alsdann das Cer nieder — als Dioxydhydrat (Popp), als basisch-essigsaures, mit essigsaurem Natron auszuwaschendes Salz (Erk) — während Lanthan und Didym gelöst bleiben (Popp, Annal. d. Chem. u. Pharm. 131. 360). b. Man fällt die Basen mit Kalilauge, vertheilt den ausgewaschenen Niederschlag in Kalilauge und leitet Chlor ein. Lanthan- und Didymoxyd lösen sich, Cerdioxyd bleibt zurück (Damour und St. Claire Deville, Compt. rend. 59. 272). c. Man löst in starker überschüssiger Salpetersäure, kocht mit Bleihyperoxyd, verdampft die orangegelbe Lösung zur Trockne und erhitzt den Rückstand bis zum Entweichen eines Theiles der Säure, behandelt dann mit Wasser, welches durch Salpetersäure angesäuert ist, und trennt das ungelöst bleibende basische Cerdioxydnitrat von der alles Lanthan und Didym enthaltenden Lösung (Gibbs, Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 396). Bei der letzten Methode ist zu beachten, dass bei weiterer Behandlung des Rückstandes wie der Lösung das hier wie dort anwesende Bleioxyd erst durch Schwefelwasserstoff zu entfernen ist. d. Man erhitzt die chromsauren Salze auf 110° C. und zieht mit heissem Wasser die unzersetzt gebliebenen Verbindungen des Lanthan- und Didymoxyds aus. Das Cer bleibt als unlösliches Dioxyd zurück (Pattinson und Clark, Chem. News 16. 259). — Aus der

nach einer oder der anderen Methode gewonnenen, das Lanthan und Didym enthaltenden Lösung fällt man (eventuell nach Abscheidung von Blei) die Basen mit oxalsaurem Ammon, führt die Oxalate durch Glühen in Oxyde über und behandelt diese mit schwacher Salpetersäure. War die frühere Cer-Abscheidung nicht vollständig, so bleibt jetzt noch der Rest als Dioxyd zurück. Die Lösung verdampft man in einer Schale mit flachem Boden zur Trockne und erhitzt auf 400 bis 500° C. Die Salze schmelzen, Untersalpetersäure entweicht. Man behandelt mit heissem Wasser, welches das Nitrat des Lanthans löst, graues basisch-salpetersaures Didymoxyd zurücklassend. Durch häufige Wiederholung der Operation des Abdampfens etc. gelingt es, beide Basen befriedigend zu trennen (Damour und St. Claire Deville). Mosander empfiehlt Didym und Lanthan in Sulfate zu verwandeln, Wasser mit dem trocknen Salzgemenge bei 5 bis 6° C. zu sättigen und dann die Lösung auf 30° C. zu erwärmen, wobei sich das schwefelsaure Lanthanoxyd grossentheils ausscheidet, das schwefelsaure Didymoxyd grossentheils gelöst bleibt. In Betreff anderer Methoden Didym und Lanthan zu trennen vergl. Cl. Winkler (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 417), — Zschiesche (daselbst 9. 541), — Frerichs (daselbst 13. 217).

8. **Titansäure.** Das Titan bildet zwei Oxyde, Titanoxyd, Ti_2O_3, — $[Ti_2O_3]$ und Titansäure, TiO_2, — $[TiO_2]$. Letzterer begegnet man bei Analysen häufiger. Sie findet sich frei im Rutil, Brookit und Anatas, in Verbindung mit Basen im Titanit, Titaneisen etc. Sie kommt in kleiner Menge in manchen Eisensteinen sowie in Thonen, überhaupt Silicaten, und in Folge dessen in Hochofenschlacken vor. Die kleinen kupferrothen Würfelchen, welche man in solchen zuweilen findet, sind Cyantitan-Stickstofftitan. Schwach geglühte Titansäure ist weiss, beim Erhitzen vorübergehend citronengelb werdend. Sehr stark geglüht kann sie, je nach der Darstellungsweise, gelblich-weiss, aber auch bräunlich werden. Sie ist unschmelzbar, unlöslich in Wasser, von 3,9 bis 4,25 specif. Gew. Das Titanchlorid, $TiCl_2$, — $[TiCl_4]$, ist eine farblose, flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit. a. Verhalten zu Säuren, und Reactionen der sauren Titansäurelösungen. Die geglühte Titansäure löst sich nicht in Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure und der concentrirten Schwefelsäure. Dampft man die Auflösung in Fluorwasserstoffsäure unter Zusatz von Schwefelsäure ab, so verflüchtigt sich kein Fluortitan (Unterschied von Kieselsäure). Mit saurem schwefelsaurem Kali liefert die Titansäure bei hinlänglich lange fortgesetztem Schmelzen eine klare Masse, welche sich in viel kaltem oder lauem Wasser klar löst. Sehr leicht erhält man die Titansäure in klarer Lösung, wenn man sie mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium schmelzt und die Schmelze in verdünnter Salzsäure löst. — In Wasser ist das Kaliumtitanfluorid schwer löslich (bei 14° C. 1 : 96). — Das Titansäurehydrat löst sich sowohl feucht, als auch wenn es ohne Wärme getrocknet wurde, in verdünnten Säuren, namentlich Salzsäure und Schwefelsäure. — Alle Auflösungen der Titansäure in Salz- oder Schwefelsäure, namentlich aber die letzteren und somit auch die Auflösung der mit saurem schwefelsaurem Kali erhaltenen Schmelze in Wasser, scheiden, wenn sie in stark verdünntem Zustande *andauernd gekocht* werden, Titansäure als weisses, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver (Metatitansäure-Hydrat) aus. Viel freie Säure verzögert die Ausscheidung und vermindert die Menge des Niederschlages. Der aus der salzsauren Lösung abgeschiedene Niederschlag lässt sich zwar abfiltriren, geht aber beim Auswaschen — wenn man nicht eine Säure oder Salmiak zusetzt — milchig durchs Filter. Aus den Auflösungen der Titansäure in Salzsäure oder

Schwefelsäure fällt *Kalilauge* Titansäurehydrat als im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen, voluminösen, weissen Niederschlag; ebenso verhalten sich *Ammon*, *Schwefelammonium* und *kohlensaurer Baryt*. Der Niederschlag ist, kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen, in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löslich, Anwesenheit von Weinsteinsäure verhindert sein Entstehen. — *Ferrocyankalium* fällt die sauren Auflösungen der Titansäure dunkelbraun, *Galläpfelaufguss* anfangs bräunlich, bald orangeroth. Kocht man Titansäurelösungen mit *unterschwefligsaurem Natron*, so wird alle Titansäure ausgefällt. — *Phosphorsaures Natron* fällt selbst aus stark salzsauren Lösungen die Titansäure fast vollständig als phosphorsaure Titansäure. Der ausgewaschene Niederschlag ist $2\,TiO_2, PO_5$, — $[Ti_2 P_2 O_9]$ (Merz). *Wasserstoffhyperoxyd* färbt Titansäurelösungen orangegelb, Aether, mit der gefärbten Flüssigkeit geschüttelt, nimmt die Färbung nicht auf, Zinnchlorür oder Zinkstaub entfärben die Lösung. — Die gelbe Flüssigkeit, welche man bei Einwirkung von wässeriger schwefliger Säure auf granulirtes Zink erhält (*hydroschweflige Säure* nach Schützenberger, *unterschweflige Säure* $[H_2 S_2 O_4]$ nach Bernthsen) bewirkt in Titansäurelösungen, selbst bei grosser Verdünnung, eine rothe Färbung; beim Schütteln mit Aether wird die färbende Substanz von dem Aether aufgenommen (R. Fresenius). — *Metallisches Zink* oder *Zinn* veranlasst, in Folge der Reduction der Titansäure zu Titanoxyd, nach einiger Zeit Blassviolett- bis Blaufärbung der Lösung, später scheidet sich ein blauer Niederschlag ab, welcher nach und nach weiss wird. Setzt man zu der blau gewordenen noch klaren Flüssigkeit Kalilauge oder Ammon, so scheidet sich blaues Titanoxydhydrat aus, welches allmählich unter Wasserzersetzung in weisses Titansäurehydrat übergeht. Die Reduction der Titansäure in salzsaurer Lösung erfolgt auch bei Gegenwart von Fluorkalium (Unterschied von Niobsäure), die Flüssigkeit nimmt in dem Falle hellgrüne Farbe an. — Die Lösungen des Titanchlorids in Wasser zeigen je nach ihrer Bereitung wesentlich verschiedene Eigenschaften. Löst man z. B. Titanchlorid so in Wasser, dass keine Erwärmung eintritt, so erhält man eine schwach opalisirende Flüssigkeit, welche beim Kochen nur unbedeutend getrübt wird (Titanchloridlösung), während dieselbe Auflösung — wochenlang aufbewahrt — beim Kochen einen starken Niederschlag gibt (Metatitanchloridlösung). Die Lösungen unterscheiden sich auch dadurch, dass jene bei Zusatz von Schwefelsäure oder Oxalsäure klar bleibt, während diese durch jede der beiden Säuren gefällt wird. Löst man die mit saurem schwefelsaurem Kali und Titansäure erhaltene Schmelze in kaltem Wasser, fällt mit Ammon, wäscht den Niederschlag kalt aus und löst ihn in möglichst wenig Salzsäure, so enthält die Lösung Metatitanchlorid, d. h. sie wird durch Kochen wie durch Schwefelsäure oder Oxalsäure gefällt*).

b. Verhalten zu Alkalien. Frisch gefälltes Titansäurehydrat löst sich kaum irgend in Kalilauge. Schmelzt man Titansäure mit *Kalihydrat* und behandelt mit Wasser, so enthält die alkalische Lösung etwas mehr Titansäure. Beim Schmelzen mit *kohlensauren Alkalien* entstehen unter Austreibung von Kohlensäure neutrale titansaure Alkalien. Wasser zieht aus der Schmelze freies und kohlensaures Alkali aus, saures titansaures Alkali bleibt zurück, es löst sich in Salzsäure. — Mit Kohle gemengte Titansäure

*) Die Angaben über Entstehung und Eigenschaften der Titan- und Metatitanchloridlösung von R. Weber (Poggend. Annal. 120. 287) und C. Rammelsberg (Berlin. Monatsber. 1874. p. 490, — Zeitschr. f. anal. Chem. 13. 447) weichen von einander ab. Der Gegenstand bedarf daher nochmaliger Bearbeitung.

im *Chlorstrom* geglüht liefert flüssiges, flüchtiges, an der Luft stark rauchendes Titanchlorid. — *Phosphorsalz* löst Titansäure in der Spitze der äusseren Löthrohrflamme nur schwer zu einem farblosen Glase, in der äusseren Flamme vor der Spitze der inneren aber löst sie sich reichlich und leicht. Bringt man die wasserhelle Perle nun wieder an die Spitze der äusseren Flamme, so wird die Perle, wenn genügend gesättigt, trübe und bei fortgesetztem Blasen scheidet sich Titansäure in mikroskopischen Kryställchen von der Form des Anatas aus (G. Rose). Nach A. Knop sind die Kryställchen phosphorsaure Titansäure, nach G. Wunder phosphorsaures Titansäure-Natron und rhomboëdrisch. Bringt man die Perle in eine gute Reductionsflamme, so erscheint sie nach längerer Einwirkung heiss gelb, halberkaltet roth, kalt violett. Die Reduction wird erleichtert durch Zusatz von etwas Zinn. Setzt man etwas Eisenvitriol zu, so erscheint die in der Reductionsflamme erzielte Perle blutroth.

9. **Tantalsäure.** Tantal bildet mit Sauerstoff die Tantalsäure, TaO_5, — [Ta_2O_5] und das Tantaloxyd, TaO_4, — [TaO_2]. Die Tantalsäure kommt in den Columbiten und Tantaliten (fast immer neben Niobsäure) vor. Die Tantalsäure ist weiss, in der Hitze nur schwach gelblich (Unterschied von Titansäure); die auf nassem Wege abgeschiedene Säure enthält Hydratwasser. Die wasserfreie Säure hat ein specif. Gew. von 7,0 bis 8,25. — Durch Glühen im *Wasserstoffstrom* wird Tantalsäure nicht reducirt. Die Tantalsäure verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. Saure Lösungen. Durch Glühen der mit Kohle innig gemengten Säure im Strome trocknen *Chlorgases* entsteht gelbes, festes, schmelzbares und sublimirbares Tantalchlorid, $TaCl_5$, — [$TaCl_5$], durch Wasser unter Abscheidung von Tantalsäurehydrat vollständig zersetzbar, in Schwefelsäure ganz, in Salzsäure fast ganz, in Kalilauge theilweise löslich. — Enthält die Tantalsäure Titansäure, so tritt, bei Behandlung der mit Kohle gemischten Säuren im Chlorstrom, an der Luft stark rauchendes Titanchlorid auf. Hydratische Tantalsäure löst sich in *Flusssäure*, die Lösung — mit Fluorkalium versetzt — liefert ein sehr charakteristisches und durch seine Schwerlöslichkeit in mit Flusssäure angesäuertem Wasser (1 : 150 — 1 : 200) ausgezeichnetes Salz, $2\,KFl, TaFl_5$, — [$2\,KFl, TaFl_5$], in feinen Nadeln. Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure lösen die geglühte Säure nicht. Mit saurem schwefelsaurem Kali schmilzt sie zu einer farblosen Schmelze zusammen; behandelt man diese mit Wasser, so bleibt die Tantalsäure — mit Schwefelsäure verbunden — zurück (Unterschied, aber nur unvollständiges Trennungsmittel von Titansäure). In einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammon geglüht, geht die schwefelsaure Tantalsäure in reine über. Versetzt man eine Lösung von tantalsaurem Alkali mit Salzsäure im Ueberschuss, so löst sich der erst entstandene Niederschlag wieder zur opalisirenden Flüssigkeit. *Ammon* und *Schwefelammonium* fällen daraus Hydrat oder saures tantalsaures Ammon, Weinsteinsäure hindert die Fällung. *Schwefelsäure* fällt aus der opalisirenden Lösung schwefelsaure Tantalsäure. Bringt man saure Lösungen der Tantalsäure mit Zink zusammen, so entstehen keine blauen Färbungen (Unterschied von Niobsäure und Titansäure). b. Verhalten zu Alkalien. Mit *Kalihydrat* andauernd geschmolzen bildet sich tantalsaures Kali. Die Schmelze löst sich in Wasser. — Mit *Natronhydrat* geschmolzen bildet sich eine trübe Schmelze. Mit wenig Wasser behandelt löst sich der Natronüberschuss, tantalsaures Natron — weil in Natronlauge unlöslich — bleibt gänzlich ungelöst, löst sich aber, nach Entfernung des Natronüberschusses, in Wasser. Natronlauge fällt das Salz aus dieser Lösung bei langsamem Zusatz krystallinisch. *Kohlensäure*

fällt aus der Lösung der tantalsauren Alkalien saure Salze, welche sich, mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, nicht lösen. — *Schwefelsäure* fällt aus der Lösung der tantalsauren Alkalien, auch der verdünnten, schwefelsaure Tantalsäure. — *Ferrocyankalium* und *Galläpfeltinctur* fällen erst beim Ansäuern, jenes gelb, diese hellbraun. — *Phosphorsalz* löst die Tantalsäure zur farblosen Perle, welche auch heiss so erscheint, in der inneren Flamme so bleibt und bei Eisenvitriolzusatz nicht blutroth wird (Unterschied von Titansäure).

10. **Niobsäure.** Das Niob verbindet sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen. NbO_2, — [$Nb\,O$] und NbO_4, — [$Nb\,O_2$] sind Oxyde, NbO_5, — [$Nb_2\,O_5$] (Niobsäure) ist eine Säure. Sie findet sich — meist neben Tantalsäure — im Columbit, Samarskit etc., selten. Sie ist weiss, in der Hitze vorübergehend gelb werdend (Unterschied von Tantalsäure). Ihr specif. Gew. ist 4,37 bis höchstens 4,53 (Unterschied von der Tantalsäure). Beim heftigen Glühen in *Wasserstoff* geht die Niobsäure in schwarzes Nioboxyd, NbO_4, — [$Nb\,O_2$], über. Die Niobsäure verbindet sich mit Säuren und mit Basen. a. Saure Lösungen der Niobsäure. Concentrirte *Schwefelsäure* löst die Säure, wenn sie nicht zu stark geglüht war, beim Erwärmen auf. Bei Zusatz von viel kaltem Wasser erfolgt klare Lösung. *Saures schwefelsaures Kali* löst beim Schmelzen leicht zur farblosen Schmelze, beim Behandeln der Schmelze mit siedendem Wasser bleibt schwefelsäurehaltige Niobsäure ungelöst, welche sich leicht in Flusssäure löst, siehe unten. Beim Behandeln der mit Kohle innig gemischten Niobsäure im *Chlorstrom* erhält man weisses, unschmelzbares und schwer flüchtiges Nioboxychlorid, NbO_2Cl_3, — [$Nb\,O\,Cl_3$], neben gelbem flüchtigerem Niobchlorid, $NbCl_5$, — [$Nb\,Cl_5$]. Mit Wasser behandelt liefern beide Verbindungen trübe Flüssigkeiten, in denen ein Theil der Niobsäure ausgeschieden, der andere, grössere gelöst ist. Durch Kochen mit Salzsäure und nachherigen Zusatz von Wasser liefern die Verbindungen klare Lösungen, die weder durch Kochen noch auch durch Schwefelsäure in der Kälte gefällt werden (Unterschied von Tantalchlorid). Beim Glühen von Niobsäure in Niobchloriddampf entsteht Nioboxychlorid (Unterschied von Tantalsäure). Aus den sauren Lösungen der Niobsäure fällt *Ammon* oder *Schwefelammonium* Ammon enthaltendes Niobsäurehydrat. — Dieses, wie überhaupt nicht geglühte Niobsäure, löst sich in *Fluorwasserstoffsäure*. Die Lösung liefert, mit Fluorkalium versetzt, Kalium-Niobfluorid, $KFl, NbFl_5$, — [$KFl, Nb\,Fl_5$], wenn Flusssäure vorwaltet, sonst Kalium-Nioboxyfluorid, KFl, NbO_2Fl_3, — [$KFl, Nb\,O\,Fl_3$]. Letzteres wird auch erhalten, wenn man niobsaures Kali in Flusssäure löst, es ist in kaltem Wasser leicht löslich, 1 : 12,5 (Unterschied von Kalium-Titanfluorid, 1 : 96, und Kalium-Tantalfluorid, 1 : 200). — Digerirt man eine salzsaure oder schwefelsaure Lösung der Niobsäure mit *Zink* oder *Zinn*, so färbt sich dieselbe in Folge der Reduction der Niobsäure zu niedrigeren Oxyden blau, häufig auch braun. Bei Anwesenheit von Fluoralkalimetallen erfolgt die Reduction nicht (Unterschied von Titansäure). b. Alkalische Lösungen. Niobsäure schmilzt mit *Kalihydrat* zur klaren, in Wasser löslichen Masse. Zu *Natronhydrat* verhält sich Niobsäure wie Tantalsäure. Aus der Lösung von niobsaurem Kali fällt *Natronlauge* fast unlösliches niobsaures Natron, beim Kochen einer Lösung von niobsaurem Kali mit *doppelt-kohlensaurem Kali* fällt fast unlösliches saures niobsaures Kali nieder. — Schmelzt man Niobsäure mit *kohlensaurem Natron* und kocht die Schmelze mit Wasser, so bleibt krystallinisches saures niobsaures Natron ungelöst. — *Kohlensäure* scheidet aus der Lösung des niobsauren Natrons alle Niobsäure als saures Salz ab. — *Phosphorsalz*

ist reichlich, die in der äusseren Flamme erhaltene Perle erscheint, auch so lange sie heiss ist, farblos, die in der inneren Flamme zu erzielende Perle hat je nach der Menge, welche zugesetzt worden, eine violette, blaue oder braune, bei Zusatz von Eisenvitriol rothe Farbe.

Die Art, in welcher man am besten verfährt, um viele, ja möglichenfalls alle Glieder der ganzen dritten Gruppe neben einander zu entdecken, wird unten, im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung, besprochen werden.

§. 105.

Vierte Gruppe.

Häufiger vorkommende Glieder: Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

Seltener vorkommende Glieder: Uranoxyd, Thalliumoxydul, Indiumoxyd, Galliumoxyd, Oxyde des Vanadiums.

Eigenschaften der Gruppe. Die Lösungen der Oxyde der vierten Gruppe werden durch Schwefelwasserstoff, wenn sie eine freie stärkere Säure enthalten, gar nicht, wenn sie neutral sind, entweder ebenfalls nicht oder nur unvollständig, wenn sie aber alkalisch sind, oder wenn statt des Schwefelwasserstoffs ein alkalisches Schwefelmetall angewendet wird, vollständig gefällt*). Die entstehenden Niederschläge, die den Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle, sind in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren zum Theil leicht, zum Theil (Schwefelnickel und Schwefelkobalt) sehr schwer löslich, in alkalischen Schwefelmetallen zum Theil nicht, zum Theil unter gewissen Umständen ein wenig (Nickel) oder auch vollständig (Vanadium) löslich. — Die Oxyde der vierten Gruppe unterscheiden sich somit von denen der ersten und zweiten Gruppe dadurch, dass ihre Lösungen durch Schwefelammonium gefällt werden, — von denen der dritten Gruppe aber dadurch, dass die durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschläge Schwefelmetalle und nicht, wie es bei Thonerde, Chromoxyd etc. der Fall, Oxydhydrate sind.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

§. 106.

a. Zinkoxyd, ZnO, — *[ZnO]*.

1. Das metallische Zink ist bläulich weiss, stark glänzend, überzieht sich an der Luft allmählich mit einer dünnen Schicht von

*) Das ganz eigenthümliche Verhalten der Vanadsäure zu Schwefelammonium siehe §. 113 e.

basisch kohlensaurem Zinkoxyd. Es ist von mittlerer Härte, zwischen 100° und 150° C. dehnbar, sonst mehr oder weniger spröde, schmilzt auf der Kohle vor dem Löthrohr leicht, kommt später ins Sieden, verbrennt mit bläulichgrüner Flamme, die Luft mit weissem Rauch erfüllend, die Kohle mit Oxyd beschlagend. — Das Zink löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in stark verdünnter Salpetersäure unter Stickoxydul-, in concentrirterer unter Stickoxyd-Entbindung.

2. Das Zinkoxyd und sein Hydrat sind in der Regel weisse, in Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure leicht lösliche Pulver. Das Zinkoxyd wird beim Erhitzen citronengelb, beim Erkalten wieder weiss. Vor dem Löthrohre geglüht, leuchtet es mit starkem Glanze.

3. Die Salze des Zinkoxyds sind farblos oder weiss, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die in Wasser löslichen neutralen Salze röthen Lackmus, die flüchtige Säuren enthaltenden werden, mit Ausnahme des Zinkvitriols, der schwache Glühhitze verträgt, beim Erhitzen leicht zersetzt. Chlorzink ist in Rothglühhitze flüchtig.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus den Lösungen neutraler, starke Säuren enthaltender Zinksalze einen Theil des Zinks als weisses, wasserhaltiges Schwefelzink, ZnS, — *[ZnS]*; aus den Lösungen neutraler, schwache Säuren enthaltender Zinksalze aber, z. B. aus der des essigsauren Zinkoxyds oder aus den Lösungen neutraler Zinksalze, welche Neutralsalze schwacher Säuren in genügender Menge enthalten (z. B. essigsaures Natron, Rhodanammonium), fällt Schwefelwasserstoff alles Zink. — In sauren Auflösungen entsteht kein Niederschlag, wenn die anwesende freie Säure eine der stärkeren und wenn sie in genügender Menge vorhanden ist, — saure schwefelsaure Alkalien verhindern die Fällung nur, wenn sie in reichlicher Menge vorhanden sind, bei Anwesenheit geringerer Mengen wird ein Theil des Zinks gefällt. Aus einer Auflösung von Zinkoxyd in Essigsäure wird, auch wenn die Säure vorwaltet, alles Zink ausgefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Zink als wasserhaltiges Schwefelzink in Gestalt eines weissen Niederschlages. Salmiak begünstigt die Abscheidung wesentlich. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst bei längerem Stehen ab. Derselbe wird weder von überschüssigem Schwefelammonium, noch von Kali oder Ammon gelöst; Salzsäure, Salpetersäure und verdünnte Schwefelsäure lösen ihn, Essigsäure nimmt ihn nicht auf.

6. *Kali-* und *Natronlauge* fällen aus Zinklösungen Zinkoxydhydrat, ZnO,HO, — $[Zn(OH)_2]$, in Form eines weissen, gallertartigen Niederschlages, der von einem Ueberschuss der Fällungsmittel leicht und vollständig gelöst wird. Kocht man diese alkalischen Lö-

sungen, so bleiben sie, wenn sie concentrirt sind, unverändert, sind sie aber verdünnt, so scheidet sich fast alles Zinkoxydhydrat als weisser Niederschlag ab. Chlorammonium erzeugt in den alkalischen Lösungen, wenn diese nur einen ganz geringen Ueberschuss von Kali oder Natron enthalten, einen weissen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, der sich aber bei Zusatz von mehr Chlorammonium wieder löst; Lösungen, welche grössere Mengen von Kali oder Natron enthalten, werden durch Chlorammonium nicht gefällt (Unterschiede von Thonerde).

7. *Ammon* bewirkt in Zinkoxydlösungen, wenn sie keinen grossen Ueberschuss an freier Säure enthalten, ebenfalls einen Niederschlag von Zinkoxydhydrat, welcher sich im Ueberschusse des Fällungsmittels leicht löst. Die concentrirte Lösung trübt sich beim Vermischen mit Wasser. Kocht man die concentrirte Lösung, so scheidet sich ein Theil, kocht man die verdünnte, so scheidet sich alles Zinkoxyd aus. Ammonsalze beeinträchtigen oder verhindern diese Ausscheidungen.

8. *Kohlensaures Natron* bewirkt einen im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag von basisch-kohlensaurem Zinkoxyd. Die Zusammensetzung des Niederschlags ist verschieden, je nach der Concentration und Temperatur der Lösungen und dem Grade des Vorwaltens des Fällungsmittels. Ammonsalze in grossem Ueberschusse verhindern seine Entstehung.

9. *Kohlensaures Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie kohlensaures Natron, mehr zugesetztes kohlensaures Ammon löst ihn wieder auf. Die verdünnte Lösung liefert beim Kochen einen weissen Niederschlag. Ammonsalze beeinträchtigen oder verhindern diese Ausscheidung.

NB. Enthalten Zinkoxydlösungen nicht flüchtige organische Säuren, so werden die Fällungen durch reine und kohlensaure Alkalien beeinträchtigt oder verhindert; Zucker aber hindert die Fällungen nicht.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt in der Kälte kein Zinkoxyd aus den wässerigen Lösungen der Zinkoxydsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Zinkoxyds.

11. *Ferrocyankalium* fällt Ferrocyanzink, $Zn_2 Cfy$, — $[Zn_2 Fe(CN)_6]$, als weissen, schleimigen, im Ueberschuss des Fällungsmittels etwas, in Salzsäure schwer löslichen Niederschlag.

12. *Ferridcyankalium* fällt Ferridcyanzink, $Zn_3 Cfdy$, — $[Zn_3 Fe_2 (CN)_{12}]$, als bräunlich pomeranzengelben, in Salzsäure wie auch in Ammon löslichen Niederschlag.

13. Zinkoxyd oder ein Zinkoxydsalz mit *kohlensaurem Natron* gemengt und der *Reductionsflamme* ausgesetzt, beschlägt die Kohle mit einem so lange er heiss ist gelben, beim Erkalten weiss werdenden Anflug von Zinkoxyd. Derselbe wird erzeugt, indem sich das redu-

cirte metallische Zink im Entstehungsmoment verflüchtigt und bei seinem Durchgange durch die äussere Flamme wieder oxydirt. — Der nach S. 33 zu erhaltende Metallbeschlag ist schwarz mit braunem Anflug, — der Oxydbeschlag weiss und daher auf Porzellan unsichtbar. Er lässt sich — in etwas Salpetersäure gelöst — nach 14. näher prüfen.

14. Wird Zinkoxyd oder ein Zinksalz mit *salpetersaurer Kobaltoxydullösung* befeuchtet und in der Löthrohrflamme erhitzt, so erhält man eine ungeschmolzene, schön grün gefärbte Verbindung von Zinkoxyd mit Kobaltoxydul. Befeuchtet man daher bei dem in 13. zuerst beschriebenen Versuche den erhaltenen Beschlag mit Kobaltlösung und glüht, so erscheint derselbe nach dem Erkalten grün. — Die Reaction lässt sich mit grosser Empfindlichkeit auch so anstellen, dass man die Lösung eines Zinksalzes mit ganz wenig Kobaltoxydullösung versetzt (nicht mit soviel, dass die Flüssigkeit hellroth erscheint), kohlensaures Natron im geringen Ueberschuss zufügt, kocht, abfiltrirt und den ausgewaschenen Niederschlag auf einem Platinblech glüht. Beim Zerreiben des Rückstandes erkennt man die grüne Farbe leicht und deutlich (Bloxam).

§. 107.

b. Manganoxydul, MnO, — *[MnO]*.

1. Das metallische Mangan ist weissgrau, wenig glänzend, sehr hart, spröde, höchst strengflüssig. Es oxydirt sich schnell an feuchter Luft und — unter Wasserstoffentwickelung — in Wasser und zerfällt zu einem schwarzgrünen Pulver. In Säuren löst es sich leicht, die Lösungen enthalten Oxydul.

2. Das Manganoxydul ist hellgrün, sein Hydrat weiss. Ersteres verglimmt beim Erhitzen an der Luft zu braunem Oxyduloxyd, letzteres nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Sauerstoff aus der Luft auf und geht in braunes Oxyduloxyd-Hydrat über. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht löslich. — Die höheren Oxyde des Mangans lösen sich ohne Ausnahme beim Erhitzen mit Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Chlorür, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Sauerstoffentwickelung zu schwefelsaurem Oxydul.

3. Die Manganoxydulsalze sind farblos oder blassroth, theils in Wasser, theils in Säuren löslich. Die flüchtige Säuren enthaltenden werden beim Glühen in der Regel leicht zersetzt, das schwefelsaure Manganoxydul aber erträgt Rothglühhitze ohne zersetzt zu werden. Die Lösungen der Manganoxydulsalze verändern Pflanzenfarben nicht.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt saure Manganoxydullösungen nicht, neutrale ebenfalls nicht oder nur höchst unvollständig nieder.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen Lösungen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen, alles Mangan als wasserhaltiges Schwefelmangan, MnS,HO, — *[MnS, H_2 O]*, in Form eines bei geringen Mengen gelblichweiss, bei grösseren hell fleischroth erscheinenden, an der Luft dunkelbraun werdenden, in Schwefelammonium und Alkalien unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure leicht löslichen Niederschlages. Die Abscheidung desselben wird durch Zusatz von Salmiak wesentlich begünstigt. Aus sehr verdünnten Lösungen scheidet sich der Niederschlag erst nach längerem Stehen an einem warmen Orte aus. Oxalsaures Ammon, weinsteinsaures Ammon, vor Allem aber citronensaures Ammon verzögern die Fällung, letzteres beeinträchtigt auch die Vollständigkeit derselben. — Ist Ammon und Schwefelammonium in beträchtlichem Ueberschuss vorhanden, so geht der fleischfarbene hydratische Niederschlag zuweilen schon in der Kälte, rasch beim Kochen in grünes krystallinisches wasserärmeres Schwefelmangan, 3MnS,2HO, — *[3 MnS, 2 H_2 O]*, über. Salmiak beeinträchtigt oder verhindert diesen Uebergang. — Lösungen, welche viel freies Ammon enthalten, neutralisire man vor der Fällung mit Schwefelammonium fast mit Salzsäure.

6. *Kali-* und *Natronlauge* bewirken weissliche Niederschläge von Manganoxydulhydrat, MnO,HO, — *[Mn $(OH)_2$]*, welche in Berührung mit der Luft bald bräunlich, endlich dunkel schwarzbraun werden, indem das Oxydulhydrat durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Atmosphäre in Oxyduloxydhydrat übergeht. Auch *Ammon* fällt Manganoxydulhydrat, aber die Fällung enthält stets nur etwa die Hälfte des vorhandenen Mangans (vergl. das analoge Verhalten der Magnesiasalze). — Ammon und kohlensaures Ammon lösen Manganoxydulhydrat nicht auf, Salmiak aber verhindert die Fällung der Manganoxydulsalz-Lösungen durch Ammon gänzlich, die durch fixe Alkalien theilweise. Von schon gebildeten Niederschlägen werden von Salmiaksolution nur diejenigen Theile aufgelöst, welche sich noch nicht höher oxydirt haben. Die Lösung des Oxydulhydrats in Salmiak beruht auf der Neigung der Manganoxydulsalze mit Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden. Die ammoniakalischen Lösungen dieser Doppelsalze werden an der Luft braun und setzen dunkelbraunes Manganoxyduloxydhydrat ab.

7. Versetzt man Manganoxydulsalzlösung mit *Kali-* oder *Natronhydrat* oder mit *essigsaurem Natron*, fügt *Chlornatron*-*) oder *Brom-Lösung* zu und erhitzt, so scheidet sich alles Mangan als braunschwarzes Hyperoxydhydrat aus.

NB. Nicht flüchtige organische Säuren können die Fällung des Manganoxydul- oder Manganhyperoxyd-Hydrates beeinträchtigen oder

*) Durch Anreiben von Chlorkalk mit Wasser, Zusatz von kohlensaurem Natron bis zur Ausfällung allen Kalks und Filtriren zu bereiten.

auch verhindern. Zucker beeinträchtigt oder hindert die Fällungen als Manganoxydulhydrat, nicht aber die als Hyperoxydhydrat.

8. *Kohlensaures Ammon* fällt weisses kohlensaures Manganoxydul, $MnO, CO_2 + HO$, — $[MnCO_3 + H_2O]$. Die Fällung ist nach längerer Zeit vollständig auch bei Gegenwart von Salmiak. — *Kohlensaure fixe Alkalien* erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher je nach Umständen wasserhaltiges kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat oder ein Gemenge beider ist. In frisch gefälltem Zustande löst sich derselbe in Salmiaksolution, im Ueberschuss der Fällungsmittel löst er sich nicht.

NB. Nicht flüchtige organische Säuren beeinträchtigen oder verhindern die Fällungen durch fixe kohlensaure Alkalien, die Fällung durch kohlensaures Ammon wird dadurch verzögert aber nicht verhindert.

9. *Ferrocyankalium* fällt Manganferrocyanür, Mn_2Cfy, — $[Mn_2Fe(CN)_6]$, als röthlichweissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

10. *Ferridcyankalium* fällt Manganferridcyanür, Mn_3Cfdy, — $[Mn_3Fe_2(CN)_{12}]$, als braunen, in Salzsäure und Ammon nicht löslichen Niederschlag.

11. Tröpfelt man auf *Bleihyperoxyd* etwas einer Manganoxydul enthaltenden chlorfreien Flüssigkeit, fügt verdünnte chlorfreie Salpetersäure zu, kocht und lässt absitzen, so erscheint die Flüssigkeit — durch entstandene Uebermangansäure (Hoppe-Seyler) — tief roth.

12. *Kohlensaurer Baryt* fällt das Manganoxydul aus den wässerigen Lösungen seiner Salze bei kalter Digestion nicht. Eine Ausnahme bildet nur das schwefelsaure Manganoxydul.

13. Wird irgend eine Manganverbindung, fein zertheilt, mit 2 bis 3 Thln. *Soda* am Platindraht, auf einem von unten zu erhitzenden Platinblechstreifchen oder auf einem Platintiegeldeckel in der äusseren Gas-, Löthrohr- oder Gasgebläseflamme geschmolzen, so entsteht mangansaures Natron, NaO, MnO_3, — $[Na_2MnO_4]$, welches die Probe, so lange sie heiss ist, grün, nach dem Erkalten aber, wobei sie zugleich unklar wird, blaugrün erscheinen lässt. Diese Reaction gibt die kleinsten Mengen Mangan zu erkennen.

14. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme Manganverbindungen zu klaren, violettrothen Gläsern auf, welche beim Erkalten amethystroth erscheinen und in der inneren Flamme, in Folge einer Reduction des Oxyds zu Oxydul, ihre Farbe verlieren. Das Boraxglas erscheint bei grossem Gehalt an Manganoxyd schwarz, das Phosphorsalzglas aber verliert seine Durchsichtigkeit niemals. Letzteres wird in der inneren Flamme weit leichter farblos als ersteres.

§. 108.

c. **Nickeloxydul**, NiO, — *[NiO]*.

1. Das metallische Nickel ist im geschmolzenen Zustande gelbweiss ins Graue spielend, glänzend, hart, dehnbar, strengflüssig; es oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, beim Glühen langsam, wird vom Magnete angezogen und kann selbst magnetisch werden. Es löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure beim Erwärmen langsam unter Entwickelung von Wasserstoffgas, in Salpetersäure löst es sich leicht. Die Lösungen enthalten Nickeloxydul.

2. Das Nickeloxydulhydrat ist hellgrün, an der Luft unveränderlich. Es geht beim Weissglühen in amorphes grünes Nickeloxydul über. Beide lösen sich in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. — Das octaëdrisch krystallisirte Nickeloxydul dagegen löst sich nicht in Säuren, wird aber von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali aufgenommen. — Das Nickeloxyd, Ni_2O_3, — *[Ni_2O_3]*, ist schwarz, in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Chlorür löslich. Bei schwachem Glühen von Nickeloxydulhydrat, kohlensaurem oder salpetersaurem Nickeloxydul erhält man ein etwas Oxyd enthaltendes Oxydul von graugrüner Farbe.

3. Die Salze des Nickeloxyduls sind im wasserfreien Zustande meist gelb, im wasserhaltigen grün, die Lösungen derselben sind hellgrün. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach. Die flüchtige Säuren enthaltenden Salze zersetzen sich beim Glühen in der Regel leicht, schwefelsaures Nickeloxydul aber verträgt gelinde Glühhitze.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt die Lösungen der Nickeloxydulsalze mit starken Säuren bei Anwesenheit freier Säure nicht nieder, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich allmählich ein kleiner Theil des Nickels als schwarzes wasserhaltiges Schwefelnickel, NiS, — *[NiS]*, aus. — Essigsaures Nickeloxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum gefällt, bei Abwesenheit freier Säure scheidet sich bei längerer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs der grösste Theil des Nickels aus; enthält aber die Lösung essigsaures Kali in genügender Menge, so wird auch bei Anwesenheit freier Essigsäure, namentlich bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Wärme, alles Nickel gefällt.

5. *Schwefelammonium* bewirkt in neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff in alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von wasserhaltigem Schwefelnickel, NiS, — *[NiS]*, der in Schwefelammonium, namentlich wenn es freies Ammon enthält, nicht ganz unlöslich ist, daher die Flüssigkeit, aus welcher er sich abgesetzt hat,

meist und bei Anwesenheit freien Ammons immer eine bräunliche Farbe zeigt und dann beim Neutralisiren mit Essigsäure und Erwärmen einen geringen Niederschlag von Schwefelnickel gibt. Chlorammonium, mehr noch essigsaures Ammon, begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste. Essigsäure nimmt das Schwefelnickel kaum, Salzsäure sehr schwierig auf. In Siedhitze gefälltes Schwefelnickel ist in verdünnter Salzsäure fast unlöslich, Salpetersäure wie Königswasser aber löst beim Erwärmen Schwefelnickel leicht.

6. *Kali-* und *Natronlauge* bewirken einen hellgrünen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen, an der Luft und beim Kochen (auch bei Zusatz von Jod oder von Weingeist) unveränderlichen Niederschlag von Nickeloxydulhydrat, NiO, HO, — $[Ni(OH)_2]$. Kohlensaures Ammon löst denselben — nach dem Auswaschen — zu einer grünlichblauen Flüssigkeit auf, aus der Kali- oder Natronlauge den Nickelgehalt als apfelgrünes Nickeloxydulhydrat fällt.

7. *Ammon*, in geringer Menge zu Nickeloxydullösungen gesetzt, bewirkt eine geringe grünliche Trübung; bei grösserem Zusatz löst sich dieselbe leicht zu einer blauen, Nickeloxydul-Ammon enthaltenden Flüssigkeit auf. Kali- oder Natronlauge fällt aus dieser Lösung Nickeloxydulhydrat. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, bringt Ammon keine Trübung hervor.

8. Versetzt man eine Nickeloxydulsalzlösung mit *Kali-* oder *Natronlauge*, fügt *Bromwasser* oder *Chlornatronlösung*, nicht aber Jod (Unterschied von Kobalt) in genügender Menge zu und erhitzt, so scheidet sich alles Nickel als schwarzes Nickeloxydhydrat aus, welches sich bei Zusatz von Cyankalium sofort zu Kalium-Nickelcyanür löst. Auch von einer Mischung von Ammoniak und Chlorammoniumlösung wird es reducirt und zu Nickeloxydul-Ammon gelöst. Die genannte Mischung lasse man auf den von der Flüssigkeit getrennten Niederschlag einwirken. Die Lösung erfolgt in der Kälte etwas langsam, beim Erwärmen rasch.

NB. Die Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Säuren, wie auch die von Zucker verhindert oder beeinträchtigt die Fällung des Nickels als Oxydul- oder Oxydhydrat.

9. *Ferrocyankalium* fällt aus Nickeloxydulsalzlösungen Nickelferrocyanür, Ni_2Cfy, — $[Ni_2Fe(CN)_6]$, als grünlich weissen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

10. *Ferridcyankalium* fällt gelbbräunliches, in Salzsäure nicht lösliches Nickelferridcyanür, Ni_3Cfdy, — $[Ni_3Fe_2(CN)_{12}]$. Bei Gegenwart von Chlorammonium und Ammon tritt erst beim Kochen Fällung ein.

11. *Cyankalium* bewirkt einen grünlichen Niederschlag von Cyannickel, NiCy, — $[Ni(CN)_2]$, der von einem Ueberschusse des Fällungsmittels leicht zu einer bräunlichgelben, an der Luft nicht

dunkler werdenden Lösung von Cyannickel-Cyankalium, NiCy,KCy, — *[Ni(CN)₂,2KCN]*, aufgenommen wird. Schwefelsäure und Salzsäure fällen, bei grösserer Verdünnung erst nach einiger Zeit, indem sie das Cyankalium zersetzen, aus dieser Lösung wiederum Cyannickel, welches in einem Ueberschusse dieser Säuren in der Kälte sehr schwer löslich, beim Kochen leichter löslich ist. Leitet man in die mit Natronlauge alkalisch gemachte und nöthigenfalls durch weiteren Zusatz alkalisch zu erhaltende Lösung des Cyannickel-Cyankaliums ohne zu erwärmen Chlor, oder fügt man Brom zu, so scheidet sich allmählich alles Nickel als schwarzes Oxydhydrat aus.

12. Fügt man zu einer irgend concentrirteren Lösung eines Nickeloxydulsalzes, welche man durch Ammon alkalisch gemacht hat, eine Auflösung von Kaliumsulfocarbonat*), so erhält man eine tief braunrothe, wenig durchscheinende, bei auffallendem Lichte fast schwarz erscheinende Flüssigkeit, — ist aber die Nickellösung ausserordentlich verdünnt, so wird die Flüssigkeit bei Zusatz des Reagens röthlichgelb (C. D. Braun). Das Eintreten dieser Färbung in höchst verdünnten Lösungen ist für Nickel charakteristisch.

13. *Kohlensaurer Baryt* fällt bei kalter Digestion das Nickeloxydul nicht aus den wässerigen Lösungen seiner Salze, mit Ausnahme des schwefelsauren Nickeloxyduls.

14. *Salpetrigsaures Kali* unter Zusatz von Essigsäure fällt selbst concentrirte Nickellösungen nicht. Enthalten aber die Lösungen Kalk, Baryt oder Strontian, so entstehen in nicht zu verdünnten Lösungen gelbe krystallinische Niederschläge von salpetrigsaurem Nickeloxydul-Kali-Kalk etc., welche sich in kaltem Wasser auch bei Gegenwart von Essigsäure schwer, in heissem leichter zu einer grünen Flüssigkeit lösen (Künzel, — O. L. Erdmann).

15. *Borax* und *Phosphorsalz* lösen Nickeloxydulverbindungen in der äusseren Flamme zu klaren Gläsern auf. Das Boraxglas ist heiss violett, erkaltet rothbraun, das Phosphorsalzglas ist heiss röthlich bis braunroth, erkaltet gelb oder röthlichgelb. In der inneren Flamme bleibt das Phosphorsalzglas unverändert, das Boraxglas aber wird von reducirtem Nickel grau und trübe. Bei fortgesetztem Erhitzen vereinigt sich das Nickel, ohne zu einem Korn zu schmelzen, und das Glas wird farblos.

16. Bei der Reduction im Kohlenstäbchen nach S. 32 u. 33 liefern Nickeloxydulverbindungen nach dem Zerreiben der Kohle weisse, glänzende, ductile Metallflitterchen, die sich an der Spitze eines mag-

*) Zur Bereitung sättige man eine Lösung von Kalihydrat, welche etwa 5 Proc. desselben enthält, zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff, füge die andere Hälfte zu, digerire mit $^1/_{25}$ des Volums Schwefelkohlenstoff in mässiger Wärme, trenne die dunkelorangerothe Flüssigkeit von dem ungelöst gebliebenen Schwefelkohlenstoff und bewahre sie in gut verschlossener Flasche auf.

netischen Messers bürstenartig ansetzen. Sie liefern mit Salpetersäure eine grüne Lösung, welche weiter geprüft werden kann.

§. 109.

d. **Kobaltoxydul**, CoO, — *[CoO]*.

1. Das metallische Kobalt ist im geschmolzenen Zustande stahlgrau, ziemlich hart, politurfähig, dehnbar, schwer schmelzbar, magnetisch; es oxydirt sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wohl aber beim Glühen, es verhält sich zu Säuren wie Nickel. Die Lösungen enthalten Kobaltoxydul.

2. Das Kobaltoxydul ist ein lichtbraunes, sein Hydrat ein blassrothes Pulver. Beide lösen sich leicht in Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure. Das Kobaltoxyd, Co_2O_3, — *[Co_2O_3]*, ist braunschwarz, in Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Chlorür löslich.

3. Die Krystallwasser enthaltenden Kobaltoxydulsalze sind roth, die wasserfreien meist blau gefärbt. Die nicht zu concentrirten Lösungen derselben erscheinen hellroth bis zu bedeutender Verdünnung. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus schwach; die flüchtige Säuren enthaltenden Salze zersetzen sich beim Glühen in der Regel leicht, nur das schwefelsaure Kobaltoxydul verträgt mässiges Glühen. — Dampft man eine Lösung von Chlorkobalt ein, so geht gegen das Ende die hellrothe Farbe in eine blaue über, — bei Zusatz von Wasser entsteht wieder eine rothe Lösung.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt die Lösungen der Kobaltoxydulsalze mit starken Säuren, wenn sie freie Säure enthalten, nicht; wenn sie neutral sind, schlägt sich allmählich ein Theil des Kobalts als schwarzes wasserhaltiges Schwefelkobalt, CoS, — *[CoS]*, nieder. — Essigsaures Kobaltoxydul wird bei Anwesenheit freier Essigsäure nicht oder kaum, bei Abwesenheit freier Säure vollständig oder fast vollständig gefällt. Enthält aber die Lösung essigsaures Alkali in genügender Menge, so wird auch bei Anwesenheit freier Essigsäure, namentlich bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in der Wärme, alles Kobalt gefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Kobalt als schwarzes, wasserhaltiges Schwefelkobalt, CoS, — *[CoS]*. Chlorammonium begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste. Das Schwefelkobalt ist in Alkalien und Schwefelammonium unlöslich, in Essigsäure kaum löslich, in Salzsäure schwer und, wenn das Schwefelkobalt in Siedhitze gefällt wurde, fast nicht löslich. Salpetersäure wie Königswasser löst das Schwefelkobalt beim Erhitzen.

6. *Kali-* und *Natronlauge* bewirken in Kobaltlösungen blaue, bei genügender Verdünnung im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche

Niederschläge von basischen Kobaltsalzen. Dieselben werden an der Luft durch Sauerstoffaufnahme schmutziggrün, später graugelb, beim Kochen gehen sie in blassrothes, meist durch gebildetes Oxydhydrat missfarbig erscheinendes, alkalihaltiges Kobaltoxydulhydrat über. Setzt man vor dem Kochen Alkohol zu, so geht der Niederschlag rasch in dunkelbraunes Oxydhydrat über. Chlorammonium, wenn in genügender Menge vorhanden, verhindert die Fällung durch Aetzalkalien. — Neutrales kohlensaures Ammon löst die gefällten basischen Kobaltoxydulsalze oder das Kobaltoxydulhydrat nach dem Auswaschen vollständig zu intensiv gefärbten violettrothen Flüssigkeiten, in welchen etwas grössere Mengen von Kali- oder Natronlauge blaue Niederschläge hervorbringen, während die Flüssigkeiten noch violett bleiben.

Setzt man aber zu Kobaltoxydulsalzlösung ganz *concentrirte Kalilauge* im Ueberschuss oder erhitzt man Kobaltoxydulhydrat mit ganz wenig Wasser und einem Stückchen Kalihydrat, so löst sich alles Kobalt zu einer durch kobaltsaures Kali blauen Flüssigkeit.

7. *Ammon* bewirkt denselben Niederschlag wie Kalilauge, ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst ihn jedoch unter Zurücklassung grüner Flocken zu einer bräunlichgelben, beim Stehen an der Luft unter Sauerstoffaufnahme braunroth werdenden Flüssigkeit, aus welcher bei Zusatz von Kali- oder Natronlauge ein Theil des Kobalts als blaues basisches Salz gefällt wird. In Lösungen, welche Ammonsalze oder freie Säure enthalten, entsteht bei Zusatz von Ammon kein Niederschlag.

8. Versetzt man Kobaltoxydulsalzlösung mit *Kali*- oder *Natronlauge*, fügt *Bromwasser*, *Chlornatronlösung* oder *Jod* zu und kocht, so scheidet sich bei genügender Verdünnung alles Kobalt als braunschwarzes Kobaltoxydhydrat ab. Dasselbe löst sich weder in einer Mischung von Ammoniak und Chlorammonium-Solution, noch in Cyankalium. Ist aber zugleich Nickeloxydhydrat in grösserer Menge vorhanden, so löst Cyankalium das Kobaltoxydhydrat mit dem Nickeloxydhydrat.

NB. Die Anwesenheit von nicht flüchtigen organischen Säuren oder von Zucker beeinträchtigt oder verhindert die Fällung des Kobalts als Oxydul- oder Oxydhydrat.

9. *Ferrocyankalium* fällt aus Kobaltoxydulsalzlösungen grünes, in Salzsäure nicht lösliches Kobaltferrocyanür, $Co_2 Cfy$, — $[Co_2Fe(CN)_6]$.

10. *Ferridcyankalium* fällt braunrothes, in Salzsäure nicht lösliches Kobaltferridcyanür, $Co_3 Cfdy$, — $[Co_3Fe_2(CN)_{12}]$. Versetzt man die Kobaltoxydulsalzlösung erst mit Weinsteinsäure oder Salmiak und dann mit Ammon im Ueberschuss, so dass eine klare, stark ammoniakalische Flüssigkeit entsteht, und fügt dann Ferridcyankalium zu, so erhält man bei concentrirteren Kobaltlösungen eine tief gelbrothe, bei höchst verdünnten aber eine rosenrothe Flüssigkeit

(Skey, — Gintl). Sehr empfindliche Reaction, wohl geeignet Kobalt neben Nickel zu entdecken.

11. Setzt man zu einer Kobaltoxydulsalzlösung *Cyankalium*, so entsteht ein bräunlichweisser Niederschlag von Kobaltcyanür, CoCy, — *[Co(CN)$_2$]*, der sich in überschüssiger Cyankaliumlösung leicht zu Cyankobalt-Cyankalium auflöst. Säuren fällen aus dieser Lösung Cyankobalt. Kocht man aber dieselbe mit überschüssigem Cyankalium und bei Anwesenheit freier Blausäure (bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen Salzsäure), — leitet man in die mit Kali- oder Natronlauge versetzte Flüssigkeit Chlor ohne zu erwärmen oder fügt man Bromwasser zu, so bildet sich Kobaltidcyankalium, $K_3, Co_2 Cy_6$ $= K_3 Ccdy$, — *[$K_6 Co_2 (CN)_{12}$]*, in dessen Lösung Säuren keine Fällung bewirken (wesentlicher Unterschied von Nickel). — Fügt man zu der noch unveränderten Auflösung des Cyankobalt-Cyankaliums salpetrigsaures Kali und Essigsäure, so färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung eines Nitrocyankobaltkaliums blutroth oder bei grosser Verdünnung orangerosa. — Versetzt man die Auflösung des Cyankobalt-Cyankaliums mit Natronlauge und schüttelt, so färbt sie sich unter Sauerstoffaufnahme braun (C. D. Braun), versetzt man sie mit gelbem Schwefelammonium, so färbt sie sich blutroth (Tattersall u. Papasogli). Durch die letzteren Reactionen unterscheidet sich das Kobalt wesentlich von Nickel.

12. *Kaliumsulfocarbonatlösung* färbt durch Ammoniak alkalische, irgend concentrirtere Kobaltoxydulsalzlösungen tief braun bis schwarz, höchst verdünnte weingelb.

13. *Kohlensaurer Baryt* verhält sich zu den Lösungen der Kobaltoxydulsalze wie zu denen des Nickeloxyduls.

14. Fügt man zu einer Kobaltoxydulauflösung *salpetrigsaures Kali* in nicht zu geringer Menge, dann Essigsäure bis zur **stark** sauren Reaction und stellt an einen gelinde warmen Ort, so scheidet sich bei concentrirteren Lösungen sehr bald, bei verdünnteren erst bei längerem Stehen alles Kobalt in Gestalt eines schön gelben krystallinischen Niederschlages ab (Fischer, Stromeyer). Derselbe wird Fischer's Salz oder — nach Stromeyer — salpetrigsaures Kobaltoxydkali genannt. Ueber seine Zusammensetzung herrschen verschiedene Ansichten. Am wahrscheinlichsten ist folgende: $3 KO, Co_2 O_3, 6 NO_3$ $+ 3 HO$, — *[$K_6 Co_2 (NO_2)_{12} + 3 H_2 O$]*. Der Niederschlag ist in reinem Wasser sehr merklich, in concentrirteren Lösungen der Kalisalze, wie in Weingeist nur wenig und bei Gegenwart von salpetrigsaurem Kali nicht löslich. Mit Wasser gekocht, löst er sich, jedoch nicht reichlich, zu einer rothen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten klar bleibt und aus der Alkalien Kobaltoxydulhydrat fällen. Treffliche Reaction, sehr geeignet zur Unterscheidung und Trennung des Nickels vom Kobalt.

15. *Borax* löst Kobaltverbindungen in innerer und äusserer Flamme zu klaren, prächtig blauen, bei Kerzenlicht violett, bei grossem Kobaltgehalt fast schwarz erscheinenden Gläsern auf. Diese Reaction ist ebenso charakteristisch als empfindlich. Phosphorsalz verhält sich ebenso, ist aber minder empfindlich.

16. Bei der Reduction im Kohlenstäbchen nach S. 33 verhalten sich Kobaltoxydulverbindungen wie Nickeloxydulverbindungen. Die durch Salpetersäure erhaltene Lösung ist roth.

§. 110.

e. Eisenoxydul, FeO, — *[FeO]*.

1. Das metallische Eisen ist im reinen Zustande hell weissgrau (im kohlehaltigen mehr oder weniger grau), glänzend, hart, dehnbar, höchst strengflüssig, wird vom Magnet angezogen. In Berührung mit Luft und Feuchtigkeit bedeckt sich das Eisen mit Rost (Eisenoxydhydrat), beim Glühen an der Luft mit schwarzem Oxyduloxyd. — Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwickelung von Wasserstoffgas. Enthält das Eisen Kohleneisen, so ist dem Wasserstoffgas Kohlenwasserstoff beigemischt. Die Lösungen enthalten Oxydul. Verdünnte Salpetersäure löst das Eisen je nach ihrer Masse, dem Grade der Verdünnung und der Temperatur entweder ohne Gasentwickelung, aber unter Bildung von salpetersaurem Ammon, zu salpetersaurem Eisenoxydul oder, unter gleichzeitiger Entwickelung von Stickoxydul- und Stickoxydgas, zu salpetersaurem Oxyd. Bei Kohleneisen enthaltendem Eisen entwickelt sich auch etwas Kohlensäure, und es bleibt eine braune, in Alkalien lösliche humusartige Substanz, wenn Graphit zugegen neben solchem, ungelöst.

2. Das Eisenoxydul ist schwarz, sein Hydrat weiss, im feuchten Zustande wird es unter Aufnahme von Sauerstoff schnell graugrün, endlich braunroth. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst.

3. Die Eisenoxydulsalze haben wasserfrei eine weisse, wasserhaltig eine grünliche Farbe; die Lösungen derselben erscheinen nur im concentrirten Zustande grünlich gefärbt. An der Luft nehmen sie Sauerstoff auf und verwandeln sich unter Fällung basischer Oxydsalze mehr oder weniger vollständig in Oxydsalzlösungen; Chlor oder Salpetersäure in Siedehitze verwandeln sie rasch und vollständig in Oxydsalzlösungen. In Betreff der bei der Oxydation durch Salpetersäure vorübergehend auftretenden braunschwarzen Färbung der Flüssigkeit vergl. §. 159. 6. Die löslichen neutralen Eisenoxydulsalze röthen, aber nur wenn sie ganz rein und ganz oxydfrei sind, Lackmus nicht. Die flüchtige Säuren enthaltenden Eisenoxydulsalze werden beim Glühen zerlegt.

4. *Schwefelwasserstoff* schlägt durch stärkere Säuren saure Auflösungen von Eisenoxydulsalzen nicht, neutrale oder durch schwache Säuren angesäuerte ebenfalls nicht oder doch nur ganz unvollständig mit schwarzer Farbe nieder. Mit essigsaurem Natron und etwas freier Essigsäure versetzte Lösungen werden auch in der Wärme nur unvollständig gefällt.

5. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Salzsäure und Salpetersäure leicht lösliches, an der Luft durch Oxydation rothbraun werdendes wasserhaltiges Eisensulfür, FeS, — *[FeS]*. Höchst verdünnte Eisenoxydullösungen werden durch Zusatz von Schwefelammonium grün gefärbt, erst bei längerem Stehen scheidet sich das Eisensulfür als schwarzer Niederschlag ab. Salmiak begünstigt die Ausfällung aufs Wesentlichste.

6. *Kalilauge*, *Natronlauge* und *Ammon* bewirken einen Niederschlag von Eisenoxydulhydrat, FeO,HO, — $[Fe(OH)_2]$, der im ersten Augenblicke fast weiss erscheint, durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft aber nach sehr kurzer Zeit schmutziggrün, zuletzt rothbraun wird. Ammonsalze verhindern die Fällung durch Kali theilweise, die durch Ammon ganz. Aus solchen unter Mitwirkung von Ammonsalzen erhaltenen alkalischen Eisenoxydullösungen schlägt sich, wenn sie an der Luft stehen, Eisenoxyduloxydhydrat und Eisenoxydhydrat nieder. Nicht flüchtige organische Säuren, Zucker etc. verhindern oder beeinträchtigen die Fällung der Eisenoxydulsalze durch Alkalien.

7. *Ferrocyankalium* bewirkt in Eisenoxydullösungen einen bläulich weissen Niederschlag von Kaliumeisenferrocyanür, K, Fe_3, Cfy_2, — $[K_2Fe_3(FeC_6N_6)_2]$, der durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft bald blau wird. Salpetersäure oder Chlor verwandeln ihn sogleich in Berlinerblau: $3(K, Fe_3, Cfy_2) + 4Cl = 3KCl + FeCl + 2(Fe_4Cfy_3)$, — $[3K_2Fe_3(FeC_6N_6)_2 + 8Cl = 6KCl + FeCl_2 + 2Fe_4(FeC_6N_6)_3]$.

8. *Ferridcyankalium* erzeugt einen prächtig blauen Niederschlag von Eisenferridcyanür, Fe_3Cfdy, — $[Fe_3(Fe_2C_{12}N_{12})]$. Derselbe ist vom eigentlichen Berlinerblau in der Farbe nicht verschieden. Er ist in Salzsäure unlöslich, Kali aber zersetzt ihn mit Leichtigkeit. Bei sehr grosser Verdünnung der Eisenlösung bewirkt das Reagens nur eine dunkelblaugrüne Färbung.

9. *Schwefelcyankalium* verändert oxydfreie Eisenoxydullösungen in keiner Weise.

10. *Kohlensaurer Baryt* fällt die wässerigen Lösungen der Eisenoxydulsalze, mit Ausnahme des schwefelsauren Eisenoxyduls, in der [Kä]lte nicht.

11. *Borax* löst Eisenoxydulverbindungen in der Oxydationsflamme zu gelben bis dunkelrothen Gläsern auf. Erkaltet erscheinen dieselben farblos bis dunkelgelb. In der inneren Flamme werden die Perlen durch Reduction des gebildeten Oxyds zu Oxyduloxyd bouteillengrün. *Phosphorsalz* verhält sich ähnlich, die Farbe seines Glases nimmt beim Erkalten noch stärker ab, die Reductionserscheinungen treten weniger deutlich ein.

12. Im Kohlenstäbchen nach S. 33 reducirt, liefern Eisenoxydulverbindungen ein mattes schwarzes Pulver, welches vom Magneten angezogen wird. Das reducirte Eisen liefert — in einigen Tropfen Königswasser gelöst — eine gelbe Flüssigkeit, die nach §. 111 weiter geprüft werden kann.

§. 111.

f. Eisenoxyd, Fe_2O_3, — [Fe_2O_3].

1. Das natürlich vorkommende krystallisirte Eisenoxyd ist stahlgrau, es gibt, wie auch Rotheisenstein und alles künstlich dargestellte, beim Zerreiben ein braunrothes Pulver. — Das Hydrat ist mehr rothbraun. Beide werden von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gelöst; das Hydrat leicht, das Oxyd schwerer, und erst bei längerem Erhitzen vollständig. — Das Eisenoxyduloxyd, FeO, Fe_2O_3, — [Fe_3O_4], ist schwarz, in Salzsäure zu Chlorür und Chlorid, in Königswasser zu Chlorid löslich.

2. Die neutralen wasserfreien Eisenoxydsalze sind fast weiss; die basischen Salze sind gelb oder rothbraun. Die Farbe der Auflösungen ist braungelb und wird beim Erhitzen rothgelb. Die löslichen neutralen Salze röthen Lackmus. Die flüchtige Säuren enthaltenden Eisenoxydsalze zersetzen sich beim Erhitzen.

3. *Schwefelwasserstoff* bewirkt in durch stärkere Säuren sauren Lösungen eine milchig weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel; gleichzeitig geht das Oxydsalz in ein Oxydulsalz über: $Fe_2O_3, 3SO_3 + HS = 2(FeO, SO_3) + HO, SO_3 + S$, — [$Fe_2(SO_4)_3 + H_2S = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + S$]. In neutralen Lösungen entsteht ausser der Schwefelausscheidung bei raschem Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser eine vorübergehende Schwärzung. Aus der Lösung von neutralem essigsaurem Eisenoxyd schlägt Schwefelwasserstoff den grössten Theil des Eisens nieder, bei Anwesenheit einer genügenden Menge freier Essigsäure dagegen scheidet sich nur Schwefel aus. Eine mit essigsaurem Natron und freier Essigsäure versetzte Eisenoxydsalzlösung liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff in der Kälte fast nur Schwefelausscheidung; in der Wärme wird ein Theil des Eisens als Eisensulfür gefällt.

4. *Schwefelammonium* fällt aus neutralen, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen alles Eisen als schwarzes wasserhaltiges, mit freiem Schwefel gemengtes Eisensulfür, FeS, — [*FeS*]: $Fe_2Cl_3 + 3\,NH_4S = 3\,NH_4Cl + 2\,FeS + S$, — [$Fe_2Cl_6 + 3(NH_4)_2S = 6\,NH_4Cl + 2\,FeS + S$]. Bei grosser Verdünnung bewirkt das Reagens nur eine schwärzlich grüne Färbung der Flüssigkeit. Das fein zertheilte Eisensulfür setzt sich alsdann erst nach längerem Stehen ab. Salmiak begünstigt die Ausscheidung aufs Wesentlichste. Die Löslichkeitsverhältnisse des Eisensulfürs sind beim Eisenoxydul angeführt worden.

5. *Kalilauge*, *Natronlauge* und *Ammon* bewirken rothbraune, voluminöse, im Ueberschuss der Fällungsmittel wie auch in Ammonsalzen unlösliche Niederschläge von alkalihaltigem Eisenoxydhydrat, $Fe_2O_3, 3\,HO$, — [$Fe_2(OH)_6$]. Nicht flüchtige organische Säuren oder Zucker verhindern, wenn sie in genügender Menge zugegen sind, die Fällung gänzlich.

6. *Ferrocyankalium* erzeugt auch bei sehr bedeutender Verdünnung einen prächtig blauen, in Salzsäure unlöslichen, durch Kali unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat zersetzbaren Niederschlag von Eisen-Ferrocyanid (Berlinerblau): Fe_4Cfy_3, — [$Fe_4(FeC_6N_6)_3$]: $2(Fe_2Cl_3) + 3(K_2Cfy) = 6\,KCl + Fe_4Cfy_3$, — [$2\,Fe_2Cl_6 + 3\,K_4Fe(CN)_6 = 12\,KCl + Fe_4(FeC_6N_6)_3$].

7. *Ferridcyankalium* färbt Eisenoxydlösungen dunkler rothbraun, bewirkt aber keinen Niederschlag.

8. *Rhodankalium* bringt in sauren Eisenoxydlösungen in Folge der Entstehung löslichen Eisenrhodanids eine höchst intensive blutrothe Färbung hervor, welche nicht verschwindet, wenn man ein wenig Weingeist zufügt und erhitzt (Unterschied von der ähnlichen Untersalpetersäure-Reaction, §. 158). — In Eisenoxydlösungen, welche mit essigsaurem Natron versetzt worden und welche durch das entstandene essigsaure Eisenoxyd mehr oder weniger roth gefärbt sind, tritt die Bildung des die Flüssigkeit blutroth färbenden Eisenrhodanids erst ein, wenn viel Salzsäure zugesetzt wird. Aehnliches ist der Fall, wenn die Lösung Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Jodsäure, Phosphorsäure, Arsensäure oder Fluorwasserstoff enthält. Mit Hülfe des Rhodankaliums lässt sich die Gegenwart des Eisenoxyds in Flüssigkeiten nachweisen, welche so verdünnt sind, dass kein anderes Reagens eine sichtbare Veränderung darin hervorbringt. Die entstandene rothe Färbung erkennt man in solchen Fällen am deutlichsten, wenn man das Proberöhrchen auf einen Bogen weisses Papier stellt und von oben hineinsieht. Die Empfindlichkeit der Reaction lässt sich noch etwas steigern, wenn man die Eisenoxyd enthaltende Lösung nach Zusatz von Salzsäure und von aus Krystallen frisch bereiteter überschüssiger Rhodankaliumlösung mit etwas Aether schwach schüttelt. Das Eisen-

danid löst sich dann im Aether und die Aetherschicht erscheint ıer mehr oder weniger roth gefärbt.

9. *Kohlensaurer Baryt* fällt schon in der Kälte alles Eisenoxyd mit basischem Salz gemengtes Oxydhydrat.

10. Vor dem *Löthrohre* zeigen die Eisenoxydsalze dasselbe Verten wie die Oxydulverbindungen.

---

§. 112.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Betrachtet man das Verten der einzelnen Oxyde der vierten Gruppe zu Kali- oder Natronȝe, so liegt der Gedanke nahe, dass man mit Hülfe derselben das Jeberschusse der Aetzlaugen lösliche Zinkoxyd leicht von den darin öslichen Oxyden müsse trennen können. — Führt man aber den such aus, so ergibt sich leicht, dass mit dem Eisenoxyd, Kobaltdul etc. nicht ganz unerhebliche Antheile von Zinkoxyd niederın, so zwar, dass in dem alkalischen Filtrate dieses öfters nicht ır nachzuweisen ist. Ganz unstatthaft würde vollends diese Methode ., wenn gleichzeitig Chromoxyd zugegen wäre, da sich Lösungen Zinkoxyd und von Chromoxyd in Kali- oder Natronlauge gegenig ausfällen.

Betrachtet man ferner das Verhalten der einzelnen genannten de zu Salmiak und überschüssigem Ammon, so kommt man auch bei zu der Meinung, dass sich durch die genannten Mittel das ıoxyd müsse trennen lassen von Kobalt-, Nickel- und Mangandul sowie von Zinkoxyd. — Aber auch diese Methode, auf die ıengten Oxyde angewandt, ist ungenau, indem sich mit dem Eisen1 immer mehr oder weniger bedeutende Antheile der anderen Oxyde erschlagen, so dass man bei Anwendung dieses Verfahrens kleine gen von Kobalt, Mangan etc. gänzlich übersehen kann.

Weit besser als mit Salmiak und Ammon lassen sich die übrigen de der vierten Gruppe von Eisenoxyd mittelst kohlensauren Baryts nen, indem dieser das Eisenoxyd in der That frei von Zinkoxyd Manganoxydul und, wenn man vor dem Zusatz des kohlensauren ts Chlorammonium zufügt, auch fast frei von Nickel- und von ltoxydul niederschlägt. — Dasselbe Ziel, zu welchem man mit e des kohlensauren Baryts zu gelangen vermag — alleinige Abidung des Eisenoxyds in Form eines basischen Salzes — kann man auf andere Art erreichen, namentlich dadurch, dass man die Lö-, nachdem man einen etwaigen Säureüberschuss durch kohlensaures on fast abgestumpft hat, mit essigsaurem Natron versetzt und t, — oder dadurch, dass man die hinlänglich verdünnte Flüssigmit ziemlich viel Salmiak versetzt, vorsichtig kohlensaures Ammon

in verdünnter Lösung zufügt, bis die Flüssigkeit — bei noch saurer Reaction — anfängt trüblich zu werden, und dann kocht. In den beiden letzteren Fällen ist das ausgeschiedene basische Eisenoxydsalz heiss abzufiltriren.

Das Manganoxydul lässt sich von Kobalt- und Nickeloxydul sowie von Zinkoxyd zweckmässig trennen, indem man die gefällten Schwefelmetalle, nach dem Auswaschen, mit mässig verdünnter Essigsäure behandelt, welche, unter Zurücklassung der übrigen, das Schwefelmangan löst. — Fällt man alsdann die eingedampfte essigsaure Lösung mit Kalilauge, so genügt die kleinste Spur eines Niederschlages, das Mangan vor dem Löthrohre mit Soda zu erkennen. — Behandelt man die in Essigsäure unlöslichen Schwefelmetalle nach dem Auswaschen mit ganz verdünnter Salzsäure, so löst sich unter Zurücklassung von fast allem Schwefelnickel und Schwefelkobalt das Schwefelzink, und fällt man die zuvor zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekochte und stark eingeengte Flüssigkeit jetzt mit überschüssiger Kali- oder Natronlauge ohne Erwärmen, so lässt sich das Zink durch Schwefelwasserstoff im Filtrate jedenfalls nachweisen.

Trocknet man das Filter, welches das Schwefelnickel und Schwefelkobalt enthält, verbrennt es in einem kleinen Porzellanschälchen und prüft ein Theilchen des Rückstandes mit Borax vor dem Löthrohre in der inneren Flamme, so lässt sich das Kobalt auch neben dem Nickel meist mit Sicherheit erkennen; nicht ganz so einfach ist die Erkennung des Nickels neben Kobalt. Sie gelingt am besten in der Weise, dass man den Rest des Rückstandes mit etwas Königswasser erhitzt, verdünnt, filtrirt, die Lösung bis auf einen kleinen Rest eindampft, kohlensaures Natron zufügt, bis alkalisch, dann salpetrigsaures Kali in nicht zu geringer Menge, endlich Essigsäure bis zur stark sauren Reaction und an einem mässig warmen Orte längere Zeit, mindestens zwölf Stunden lang, stehen lässt. Es scheidet sich dann das Kobalt als salpetrigsaures Kobaltoxydkali ab; aus dem Filtrat kann das Nickel durch Natronlauge gefällt und der Sicherheit halber vor dem Löthrohre oder bei bedeutender Verdünnung nach §. 108. 12 geprüft werden. — Gilt es, kleine Mengen von Nickel neben grösseren Mengen Kobalt zu erkennen, so empfiehlt sich in noch höherem Grade die Verwendung der mit Natronlauge versetzten Auflösung der Cyanmetalle in Cyankalium. Die Rothfärbung einer Probe derselben durch gelbes Schwefelammonium lässt das Kobalt, die Ausscheidung von schwarzem Nickeloxydhydrat beim Behandeln mit Chlor oder Brom das Nickel erkennen (§. 109. 11 und §. 108. 11). Auch durch die braune Färbung der Flüssigkeit, welche man bei Zusatz von Salmiak, Ammon und Schwefelammonium nach dem Filtriren erhält, lässt sich Nickel neben Kobalt nachweisen. — Das verschiedene Verhalten der Oxydhydrate zu Cyankaliumlösung wie zu Salmiak und Ammon (§. 108. 8 u. 109. 8) eignet sich mehr zur Unterscheidung als zur Trennung des Nickels und Kobalts

Bei vorsichtiger Anwendung der genannten Lösungsmittel können dieselben aber dazu dienen, aus dem gemischten Niederschlage Antheile des Nickels in eine von Kobalt freie Lösung zu bringen, so dass sie in dieser dann leichter nachgewiesen werden können.

Da man bei den Analysen die sämmtlichen Glieder der Gruppe in der Regel durch Fällung mit Schwefelammonium als Schwefelmetalle abscheidet, so ist es meist am bequemsten, Nickel und Kobalt, wenigstens die bei Weitem grössten Mengen derselben, von vornherein abzuscheiden. Man behandelt zu dem Ende den feuchten Niederschlag der Schwefelmetalle mit Wasser und etwas Salzsäure unter fleissigem Umrühren, aber ohne Erwärmen. Schwefelnickel und Schwefelkobalt bleiben fast vollständig zurück, während alle anderen Schwefelmetalle sich lösen. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen werden jene behandelt, wie dies oben angegeben wurde. [Sollten sie noch etwas Schwefeleisen enthalten, so verfährt man nach §. 194 (147).] — Kocht man das Filtrat mit Salpetersäure, so geht das Eisen aus dem Zustande des Oxyduls, in dem es sich in der Lösung der Schwefelmetalle befand, in den des Oxyds über. Nachdem die freie Säure durch kohlensaures Natron fast abgestumpft worden, kann man es alsdann entweder durch kohlensauren Baryt in der Kälte, oder auch nach einer der beiden anderen oben angegebenen Methoden in Siedhitze als basisches Salz abscheiden. Im Filtrate behält man schliesslich Mangan und Zink. Man trennt sie nach einer der folgenden Methoden: a) Man fällt beide nach Zusatz von Salmiak und Ammon mit Schwefelammonium, filtrirt, wäscht aus und trennt, so wie oben angegeben, die Schwefelmetalle durch Essigsäure, oder b) (genauere aber etwas umständlichere Methode) man versetzt die Lösung (wenn zur Abscheidung des Eisens kohlensaurer Baryt angewandt wurde, nach Abscheidung des Baryts durch Schwefelsäure) mit Ammon im Ueberschuss, dann mit Essigsäure bis zu saurer Reaction, fügt essigsaures Natron zu und leitet in der Wärme Schwefelwasserstoff ein. Alles Zink fällt dann als Schwefelzink nieder. Aus dem Filtrate erhält man das Mangan, wenn man Ammon zusetzt, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, dann Schwefelammonium. Oder c) (ungenaueste Methode) man trennt, eventuell nach Abscheidung des Baryts durch Schwefelsäure und nach starkem Einengen, durch Kali- oder Natronlauge. — Die beim anfänglichen Behandeln der Schwefelmetalle mit verdünnter Salzsäure in Lösung gegangenen geringen Mengen von Kobalt und Nickel bleiben bei der Trennungsweise a) oder b) beim Schwefelzink, bei Methode c) beim Manganoxydul. Das Schwefelzink lässt sich aus dem durch Schwefelnickel und Schwefelkobalt schwärzlichen Niederschlag durch verdünnte Salzsäure ausziehen, das Mangan aber mittelst Soda in äusserer Flamme neben Kobalt und Nickel leicht erkennen.

Bei Anwesenheit organischer nicht flüchtiger Substanzen muss zur Scheidung der Glieder der vierten Gruppe die auf anfänglicher

Ausfällung sämmtlicher Metalle als Schwefelmetalle beruhende Methode angewandt werden, weil die genannten organischen Substanzen die Ausfällung des Eisenoxyds durch kohlensauren Baryt beeinträchtigen oder verhindern würden.

Eisenoxydul und Oxyd erkennt man neben einander, indem man auf ersteres mit Ferridcyankalium, auf letzteres mit Ferrocyankalium oder mit Rhodankalium prüft.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der vierten Gruppe.

§. 113.

a. **Oxyde des Urans.** Das Uran kommt nur sparsam vor, in der Pechblende, dem Uranocker etc., sein Oxyd findet Anwendung zur Darstellung gelbgrünen Glases. Das Uran*) bildet zwei Oxyde, das Oxydul, UO_2, — [UO_2] und das Oxyd, UO_3, — [UO_3]. Ersteres ist braun oder schwarz, in Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd löslich. Das Hydrat des Uranoxyds ist gelb, bei 300° C. etwa verliert es sein Wasser und wird roth, beim Glühen geht es in dunkelschwarz-grünes Oxyduloxyd über. Die Lösungen des Uranoxyds in Säuren sind gelb. *Schwefelwasserstoff* verändert sie nicht, *Schwefelammonium* fällt, nach Abstumpfung der freien Säure, einen sich langsam absetzenden, in Säuren, selbst Essigsäure, leicht löslichen Niederschlag, dessen Ausfällung durch Salmiak begünstigt wird. Kalt gefällt ist derselbe chokoladebraun und enthält Uranoxysulfuret, Schwefelammonium und Wasser. Er löst sich nicht in reinem, wohl aber in etwas kohlensaures Ammon enthaltendem farblosem oder gelbem Schwefelammonium zu einer braunen Flüssigkeit (Cl. Zimmermann); beim Auswaschen geht der Niederschlag allmählich in gelbes Uranoxydhydrat über. Beim Erwärmen oder Kochen der mit Schwefelammonium versetzten Uranlösung zerfällt das erst gefällte Oxysulfuret in Schwefel und schwarzes Uranoxydul, welches letztere im Ueberschuss des Schwefelammoniums unlöslich ist (Remelé). Das Uranoxysulfuret (nicht aber der in Uranoxydul und Schwefel umgewandelte Niederschlag) löst sicht leicht in kohlensaurem Ammon (wesentlicher Unterschied und Mittel zur Trennung des Urans vom Zink, Mangan, Eisen etc.). Bleibt das Uranoxysulfuret längere Zeit mit überschüssigem Schwefelammonium in Berührung, so geht es, bei Luftzutritt in Folge der Bildung von unterschwefligsaurem Ammon, in ein rothes, bei Luftabschluss in ein schwarzes Umwandlungsproduct über. — *Ammon, Kali-* und *Natronlauge* erzeugen gelbe, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge von Uranoxyd-Alkali. Weinsteinsäure hindert oder beeinträchtigt die Fällung. — *Kohlensaures Ammon* sowie *doppelt-kohlensaures Kali* oder *Natron* bewirken gelbe Niederschläge von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welche sich im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht lösen. Kali oder Natron schlagen aus solchen Lösungen alles Uranoxyd nieder. — *Kohlensaurer Baryt* fällt schon in der Kälte vollständig (wesentlicher Unterschied und Trennungsmittel von Nickel, Kobalt, Mangan und Zink). *Ferrocyankalium* fällt oder färbt wenigstens rothbraun (sehr empfindlich). *Phosphorsalz* und *Borax* lösen in der äusseren Flamme zu gelben, erkaltet gelbgrünen, in der inneren Flamme zu grünen Perlen.

*) Aeq. 118,8, — Atomgewicht 237,6.

b. **Oxyde des Thalliums.** Das Thallium kommt, aber stets nur in r geringer Menge, in manchen kupferhaltigen Kiesen und manchen wefelkiesen, in manchem Rohschwefel und angehäuft in dem Flugstaube Bleikammern vor, deren Röstöfen mit thalliumhaltigen Kiesen beschickt den; es findet sich zuweilen in käuflicher Schwefelsäure und Salzsäure; n hat es in Lithionglimmern, Wismuth- und Cadmiumpräparaten, in Zink-, ecksilber- und Antimonerzen, in Pflanzenaschen, auch in einigen salinischen ssern gefunden. — Bleiähnliches Metall von 11,8 bis 11,9 specif. Gewicht, ch, bei 285 bis 290° schmelzbar, in Weissglühhitze flüchtig, beim Biegen sternd wie Zinn, reines Wasser nicht zersetzend, wohl aber bei Säurezusatz. dünnte Schwefelsäure wie auch Salpetersäure lösen Thallium leicht, Salzsäure es schwierig. Das Thallium bildet zwei Sauerstoffverbindungen: Thalliumdul, TlO, — $[Tl_2O]$, und Thalliumoxyd, TlO_3, — $[Tl_2O_3]$. Das Thallium-ydul ist braun, schmelzbar, dabei Glas und Porzellan angreifend. Es löst i in Wasser; die farblose Lösung ist alkalisch, kaustisch, absorbirt Kohlenre. Das Thalliumoxydul löst sich auch in Weingeist. — Das Thallium-yd ist in Wasser unlöslich, schwarzviolett, sein Hydrat braun. Das Thallium-d wird von concentrirter Schwefelsäure in der Kälte schwer angegriffen, der Hitze vereinigt es sich damit. Bei fortgesetztem Erhitzen entsteht er Sauerstoffentwickelung schwefelsaures Thalliumoxydul. Mit Salzsäure ert das Oxyd das entsprechende Chlorid, welches in farblosen, leicht lösen Krystallen erhalten werden kann. Beim Erhitzen desselben entweicht or, während Verbindungen von Chlorür und Chlorid entstehen. — Die lliumoxydsalze werden durch Wasser unter Abscheidung von Oxydhydrat etzt, aus den sauren Lösungen fällen Alkalien Oxydhydrat, Schwefel-serstoff verwandelt sie unter Abscheidung von Schwefel in Oxydulsalze, kalium liefert Jod und Jodür, Salzsäure fällt nicht. — Die Thallium-ydulsalze sind farblos, theils in Wasser leicht löslich (schwefelsaures, etersaures, neutrales phosphorsaures, weinsteinsaures, essigsaures Thallium-dul), theils schwer löslich (kohlensaures Thalliumoxydul, basisch phos-rsaures Thalliumoxydul, Thalliumchlorür), theils fast unlöslich (Thallium-ir etc.). Beim Kochen der Thalliumoxydulsalzlösungen mit Salpetersäure t das Thalliumoxydul nicht, beim Kochen mit Königswasser aber voll-dig in Oxyd, bezw. Chlorid, über. — *Kali*, *Natron* und *Ammon* fällen wässerigen Lösungen von Thalliumoxydulsalzen nicht, *kohlensaure Alkalien* en nur aus ganz concentrirten Lösungen kohlensaures Thalliumoxydul n 100 Thle. Wasser lösen bei 18° C. 5,23 Thle. kohlensaures Thallium-dul). *Salzsäure* fällt, sofern die Lösungen nicht allzu verdünnt sind, sses, am Lichte unveränderliches, in verdünnter Salzsäure noch weniger in reinem Wasser lösliches, sich leicht absetzendes Thalliumchlorür. — *kalium* fällt selbst aus den verdünntesten Lösungen hellgelbes, in Wasser m irgend, bei Jodkaliumüberschuss noch weniger lösliches Thallium-r. — *Platinchlorid* fällt aus nicht allzu verdünnten Thalliumlösungen s orangefarbenes, sehr schwer lösliches Thalliumplatinchlorid, $TlCl, PtCl_2$, — $Cl, Pt Cl_4]$. — *Schwefelwasserstoff* fällt durch Mineralsäuren stark saure ungen nicht (wenn nicht arsenige Säure oder Antimonoxyd zugegen, in hem Falle sich Verbindungen von Schwefelthallium mit Schwefelarsen Schwefelantimon, als mehr oder weniger orangefarbene Niederschläge cheiden), neutrale oder ganz schwach angesäuerte Lösungen werden un-kommen gefällt, aus Auflösungen des Thalliumoxyduls in Essigsäure aber alles Thallium als schwarzes Sulfür ausgefällt. — Farbloses *Schwefel-onium* fällt, ebenso wie Schwefelwasserstoff aus alkalischen Lösungen,

alles gelöste Thallium als schwarzes Schwefelthallium, welches sich namentlich beim Erwärmen leicht zu Klumpen vereinigt. Dasselbe ist in Ammon, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankaliumlösung unlöslich, es oxydirt sich an der Luft rasch zu schwefelsaurem Oxydul, löst sich in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht, von Essigsäure aber wird es nur schwierig angegriffen. Beim Erhitzen schmilzt das Schwefelthallium zuerst, dann verflüchtigt es sich. — *Zink* fällt aus Thalliumlösungen metallisches Thallium in schwarzen Krystallblättchen. *Farblose Flammen* werden durch Thalliumverbindungen intensiv grün gefärbt. — Das *Spectrum* der Thalliumflamme zeigt nur eine einzige, höchst charakteristische, prachtvoll smaragdgrüne Linie (vergl. die Spectrentafel). Die Erscheinung ist bei kleinen Thalliummengen nur von kurzer Dauer. Die Spectralanalyse bietet in der Regel das beste Mittel zur Entdeckung des Thalliums. Thalliumhaltige Kiese liefern die grüne Spectrallinie oft geradezu; im Rohschwefel entdeckt man das Thallium am besten, indem man erst mit Schwefelkohlenstoff die Hauptmasse des Schwefels entfernt, dann den Rückstand prüft. Bei Anwesenheit von viel Natronsalz neben sehr geringen Mengen einer Thalliumverbindung sieht man das Thalliumspectrum nur dann, wenn man die Probe etwas feucht in die Flamme bringt und das zuerst auftretende Spectrum beobachtet. Hat man in einem durch Platinchlorid erhaltenen Niederschlage Spuren von Thalliumplatinchlorid neben viel Kalium-Rubidium-Caesium-Platinchlorid, so kocht man oft wiederholt mit kleinen Mengen Wasser aus und prüft den zuletzt bleibenden Rückstand spectroskopisch auf Thallium. — Zur Entdeckung des Thalliums auf nassem Wege eignet sich namentlich die Prüfung mit Jodkalium wegen ihrer Empfindlichkeit; bei Anwesenheit von Eisen ist dieses zuvor mittelst schwefligsauren Natrons zu reduciren.

c. **Indiumoxyd.** Das *Indium* ist zuerst in der Freiberger Zinkblende und dem daraus dargestellten Zinke, später auch in einigen anderen Zinkblenden, wie auch in Wolframerz entdeckt worden. Weisses, stark glänzendes Metall, zeigt in der Farbe Aehnlichkeit mit dem Platin, sehr weich, ductil, auf Papier abfärbend, polirbar, oxydirt sich in Berührung mit Luft und Wasser langsam, weniger leicht als Zink. Das Indium schmilzt bei 176° C., es treibt auf der Kohle vor dem Löthrohre mit metallisch glänzender Oberfläche, färbt die Flamme blau, gibt einen in der Wärme dunkelgelben, in der Kälte hellgelben Beschlag, der sich mit der Löthrohrflamme schwierig forttreiben lässt. Das Indium löst sich in verdünnter Salz- und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwickelung, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, in Berührung mit kalter concentrirter Schwefelsäure entwickelt es ebenfalls Wasserstoff, während sich wasserfreies schwefelsaures Indiumoxyd ausscheidet, in Salpetersäure, auch in verdünnter kalter, löst sich Indium leicht. — Das *Indiumoxyd*, In_2O_3, — [In_2O_3] ist heiss rothbraun, erkaltet ganz lichtgelb, färbt Glasflüsse nicht; in Wasserstoffgas oder mit Kohle geglüht, wird es leicht reducirt, — bei Mitanwendung von Flussmitteln erhält man Metallkügelchen. Das geglühte Oxyd löst sich in kalten Säuren langsam, in erhitzten rasch und vollständig. — Die *Indiumsalze* sind farblos, das schwefelsaure und salpetersaure Salz, wie auch das flüchtige, hygroskopische Chlorindium, lösen sich leicht in Wasser. — *Alkalien* fällen aus den Lösungen weisses, voluminöses, dem Thonerdehydrat ähnlich aussehendes Hydrat, Weinsäure verhindert die Fällung. Kali- oder Natronlauge löst den Niederschlag zu einer sich bald trübenden Flüssigkeit. Beim Kochen der alkalischen Lösung oder bei Zusatz von Chlorammonium scheidet sich das Indiumoxyd als Hydrat aus. Ammon löst dasselbe nicht. — *Kohlensaure Alkalien*

fällen weisses, gelatinöses, kohlensaures Indiumoxyd. Der frisch gefällte Niederschlag löst sich in kohlensaurem Ammon, aber nicht in kohlensaurem Kali oder Natron; aus der Lösung in jenem scheidet er sich beim Kochen wieder ab. *Phosphorsaures Natron* fällt weiss, voluminös; *oxalsaure Alkalien* bewirken in concentrirten neutralen Lösungen einen krystallinischen Niederschlag. Aus der fast neutralen Lösung des schwefelsauren Indiumoxyds fällt *essigsaures Natron* beim Kochen basisch schwefelsaures Indiumoxyd. — *Kohlensaurer Baryt* fällt aus Indiumsalzlösungen schon bei kalter Digestion alles Indium in Gestalt basischer Salze (wesentlicher Unterschied und Trennungsmittel von Zink, Mangan, Kobalt, Nickel und Eisenoxydul). — *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen oder essigsauren Lösungen (auch bei stark vorwaltender Essigsäure) alles Indium als gelbes Schwefelindium; durch Mineralsäure stark saure Lösungen werden, wenn einigermaassen concentrirt, nicht gefällt, bei starker Verdünnung mit Wasser aber scheidet sich gelbes Schwefelindium aus. Aus alkalischen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff, ebenso wie *Schwefelammonium* aus neutralen Lösungen, einen weissen Niederschlag (vielleicht Schwefelwasserstoff-Schwefelindium). Kocht man gelbes Schwefelindium mit gelbem Schwefelammonium, so wird es ebenfalls weiss und löst sich theilweise. Beim Erkalten scheidet sich wieder weisses, voluminöses Schwefelindium (?) ab. — *Ferrocyankalium* fällt weiss, *Ferridcyankalium*, *Rhodankalium* und *rothes chromsaures Kali* fällen nicht, *gelbes chromsaures Kali* aber erzeugt einen gelben Niederschlag. — *Zink* fällt metallisches Indium in weissen, glänzenden Blättchen. — Bringt man eine Indiumverbindung in eine *nicht gefärbte Flamme*, so färbt sich dieselbe eigenthümlich blauviolett. Im *Spectrum* erkennt man zwei charakteristische blaue Linien (siehe die Spectrentafel). Bei Anwendung von Chlorindium treten dieselben, namentlich α mit grösstem Glanze, aber rasch vorübergehend, auf. Zu längerer Beobachtung des Indiumspectrums eignet sich besonders das Schwefelindium.

d. **Galliumoxyd.** Das Gallium ist bis jetzt nur in einigen Zinkblenden, und zwar stets nur in sehr geringer Menge, gefunden worden. Weisses Metall, in geschmolzenem Zustande silberweiss; beim Erstarren krystallinisch, bläulichweiss und matter, schmilzt bei 30,16° C., specif. Gew. 5,956. Es ist hart, wenig dehnbar, bleibt an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, oxydirt sich auch beim Erhitzen bis zur Rothgluth nur wenig und verflüchtigt sich dabei nicht. Wasser, auch siedendes, wird durch Gallium nicht zersetzt. Von Salpetersäure wird Gallium in der Kälte nicht merklich angegriffen, in der Wärme aber unter Entwickelung rother Dämpfe gelöst. In Salzsäure, Kalilauge und Ammon löst es sich unter Wasserstoffentwickelung leicht auf. Das Galliumoxyd, Ga_2O_3, — [Ga_2O_3], sowie sein Hydrat ist weiss. Erhitzt man das Oxyd im Wasserstoffstrome bis zur Rothgluth, so sublimirt es unter theilweiser Reduction, wahrscheinlich zu einem niederen Oxyde. Die Salze des Galliumoxyds sind farblos oder weiss, das schwefelsaure und salpetersaure Galliumoxyd lösen sich leicht in Wasser, beim Glühen zersetzen sie sich; das schwefelsaure Galliumoxyd vereinigt sich mit schwefelsaurem Ammon zu einem Alaun. Die Lösungen des Sulfats wie die des Alauns scheiden beim Kochen basische Salze ab. Mit Chlor verbindet sich das Gallium zu einem leicht oxydirbaren Chlorür, GaCl, — [$GaCl_2$], und zu einem dem Oxyd entsprechenden Chlorid, Ga_2Cl_3, — [Ga_2Cl_6]. Dieses ist eine farblose zerfliessliche Masse, schmilzt bei 75° und siedet bei 215° bis 220°. — Aus den wässerigen Lösungen der Galliumsalze fällen *Alkalien* weisses, flockiges, im Ueberschuss des Fällungsmittels

leicht lösliches Hydrat. Kocht man aber eine mit Ammon übersättigte Lösung längere Zeit, so schlägt sich alles Gallium als Oxydhydrat nieder. Weinsteinsäure verhindert die Fällung durch Ammon. *Kohlensaure Alkalien* bewirken weisse Niederschläge; der durch kohlensaures Ammon entstandene löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels. *Kohlensaurer Baryt* schlägt schon in der Kälte das Gallium vollständig nieder. *Schwefelwasserstoff* fällt durch Salzsäure saure Galliumlösungen nicht, dagegen erzeugt er in Lösungen, die neben essigsaurem Ammon freie Essigsäure enthalten, einen weissen Niederschlag von Schwefelgallium. *Schwefelammonium* schlägt ebenfalls weisses, im Ueberschuss des Fällungsmittels unlösliches Schwefelgallium nieder. Weinsteinsäure hindert die Fällung. *Essigsaures Ammon* fällt aus durch Essigsäure sauren verdünnten Lösungen in der Siedehitze fast alles Gallium aber nur dann, wenn das Fällungsmittel nicht in zu grosser Menge zugesetzt wird. *Ferrocyankalium* erzeugt einen (wohl durch beigemengtes Eisen) bläulich gefärbten Niederschlag, der in Salzsäure weniger löslich ist als in Wasser (sehr empfindliche Reaction). Die Galliumverbindungen zeigen ein aus zwei violetten Linien (zwischen G und H) bestehendes *Spectrum*, das aber nur als Funkenspectrum sehr deutlich ist; bringt man eine Galliumverbindung in die Flamme der Bunsen'schen Lampe, so ist nur die eine dieser Linien schwach zu bemerken.

e. **Oxyde des Vanads.** Das Vanad kommt selten vor, in Form vanadsaurer Salze, zuweilen in kleiner Menge in Eisen- und Kupfererzen und in Folge dessen in den bei Verhüttung derselben erfallenden Schlacken. Das Vanad bildet vier Oxyde: das Oxydul, VO_2, — [VO], Sesquioxyd, VO_3, — [V_2O_3], Dioxyd, VO_4, — [VO_2] und die Vanadsäure, VO_5, — [V_2O_5]. — Das Oxydul ist grau, metallglänzend, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung zu blauen, organische Farbstoffe durch Reduction bleichenden Flüssigkeiten löslich. — Das Sesquioxyd ist schwarz, unlöslich, durch Glühen in Wasserstoff nicht reducirbar, an der Luft stehend langsam in Dioxyd übergehend. Saure, Sesquioxyd enthaltende Lösungen sind grün. Vanadindioxyd ist dunkelblau, saure, es enthaltende Lösungen sind rein blau. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser, beim Schmelzen mit Salpeter, wie beim Glühen in Sauerstoff oder Luft, gehen die niedrigeren Oxyde in Vanadsäure über. Diese ist nicht flüchtig, schmelzbar, krystallinisch erstarrend, dunkelroth bis orangeroth. In Wasserstoff zum Rothglühen erhitzt, geht sie in Sesquioxyd über. Die Vanadsäure löst sich schwer in Wasser, röthet aber feuchtes Lackmuspapier stark. Sie verbindet sich mit Säuren und mit Basen.

α. Lösungen von Salzen mit Vanadsäure als Basis. Die stärkeren Säuren lösen die Vanadsäure zu rothen oder gelben Flüssigkeiten: welche sich an der Luft (wohl durch reducirenden Staub) allmählich grün färben. Bringt man *Zink* in die warme verdünnte schwefelsaure Lösung, so geht deren Farbe zunächst durch Grün in Blau (Reduction zu Dioxyd), dann durch Grünblau in Grün (Reduction zu Sesquioxyd), endlich durch Violett in Lavendelblau (Reduction zu Oxydul) über. Aus der lavendelblauen Lösung fällt Ammoniak braunes, leicht oxydirbares Vanadoxydulhydrat. *Schweflige Säure*, *Schwefelwasserstoff* (unter Schwefelabscheidung), kochende *Salzsäure*, *Oxalsäure* etc. reduciren saure Vanadsäurelösungen auch, aber nur bis zu Dioxyd, daher die Flüssigkeiten nur blau werden. *Alkalien* bewirken braune, im Ueberschuss der Fällungsmittel mit gelbbräunlicher Farbe lösliche Niederschläge. *Schwefelammonium* bewirkt einen braunen Niederschlag von Schwefelvanad, der sich im Ueberschuss etwas schwer zur rothbraunen Flüssigkeit

löst. Säuren fällen daraus braunes Schwefelvanad. *Ferrocyankalium* fällt grün, flockig, der Niederschlag löst sich nicht in Säuren, *Gerbsäure* bewirkt in Lösungen, welche nur wenig freie Säure enthalten, einen blauschwarzen Niederschlag.

β. Vanadsaure Salze (mit Vanadsäure als Säure). Die Vanadsäure bildet ortho-, pyro- und metavanadsaure Salze. Die Vanadmineralien enthalten meist Orthosalze. Die in Wasser löslichen Orthosalze gehen schon beim Stehen der Lösungen, die unlöslichen bei Säurezusatz, in pyro- und metavanadsaure Salze über; auch pyrovanadsaure Alkalien gehen leicht, schon beim Einleiten von Kohlensäure, in metavanadsaure über. Metavanadsaure Alkalien erhält man durch Auflösen von Vanadsäure in Kali- oder Natronlauge, auch durch Schmelzen von Vanadsäure mit kohlensauren und salpetersauren Alkalien. Die Lösungen sind farblos; bringt man festes Chlorammonium hinzu, so scheidet sich alle Vanadsäure als in Salmiaksolution unlösliches, krystallinisches, farbloses metavanadsaures Ammon aus, welches — in Sauerstoff geglüht — reine Vanadsäure hinterlässt (besonders charakteristische Reaction). Die Lösungen der metavanadsauren Alkalien werden durch stärkere Säuren roth, nach einiger Zeit aber wieder farblos. *Chlorbaryum*, *salpetersaures Silberoxyd* und *essigsaures Bleioxyd* bewirken in den Lösungen der metavanadsauren Alkalien gelbe Niederschläge, welche beim Stehen, schneller beim Erwärmen, farblos werden. Mit *salzsaurem Anilin* in Berührung, liefern die metavanadsauren Alkalien das dem Vanaddioxyd entsprechende Chlorid und Anilinschwarz, *Schwefelammonium* wirkt wie auf die unter *α.* genannten Vanadsäurelösungen, ebenso *Gerbsäure* bei Zusatz von Essigsäure. Schüttelt man eine angesäuerte Lösung eines metavanadsauren Alkalis mit *Wasserstoffhyperoxyd*, so nimmt die Lösung eine rothe Farbe an. Fügt man Aether zu und schüttelt, so behält die Lösung ihre Farbe, der Aether bleibt ungefärbt (sehr empfindliche Reaction) (Werther). *Borax* löst die Vanadsäure in innerer und äusserer Flamme zur klaren Perle, in äusserer Flamme ist sie farblos, bei grösseren Mengen gelb, in innerer schön grün, bei grösserem Zusatz heiss bräunlich erscheinend und erst beim Erkalten grün.

§. 114.

Fünfte Gruppe.

Häufiger vorkommende Oxyde: Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

Seltener vorkommende Oxyde: Oxyde des Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums.

Eigenschaften der Gruppe. Die den angeführten Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind sowohl in verdünnten Säuren als auch in alkalischen Schwefelmetallen*) unlöslich; es werden daher

*) Vergleiche jedoch Kupferoxyd und Quecksilberoxydul und -Oxyd, bei welchen der letztere Satz nur theilweise wahr ist.

die Lösungen dieser Oxyde durch Schwefelwasserstoff vollständig niedergeschlagen, gleichgültig ob sie neutral sind, ob sie freie Säure oder freies Alkali enthalten. — Der Umstand, dass die Lösungen der Oxyde der fünften Gruppe auch bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, unterscheidet sie von den Oxyden der vierten, wie überhaupt von den Oxyden aller früheren Gruppen.

Zu besserer Uebersicht bringen wir die häufiger vorkommenden Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. Durch Salzsäure fällbare Oxyde, nämlich Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Bleioxyd;
2. Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde, als Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd.

Auf das Blei muss bei beiden Abtheilungen Rücksicht genommen werden, da die Schwerlöslichkeit seiner Chlorverbindung Verwechslung mit Quecksilberoxydul und Silberoxyd möglich macht, aber kein Mittel zu vollständiger Abscheidung von den Oxyden der zweiten Abtheilung an die Hand gibt.

Besondere Reactionen der häufiger vorkommenden Oxyde.

Erste Abtheilung: durch Salzsäure fällbare Oxyde.

§. 115.

a. **Silberoxyd**, $Ag O$, — [$Ag_2 O$].

1. Das metallische Silber ist weiss, sehr glänzend, mässig hart, sehr dehnbar, ziemlich schwer schmelzbar. Es oxydirt sich nicht beim Schmelzen an der Luft. Salpetersäure löst das Silber leicht, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure nicht.

2. Das Silberoxyd ist ein graubraunes, in Wasser nicht ganz unlösliches, in verdünnter Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat. Beim Erhitzen zerfällt es, ebenso wie das Silberhyperoxyd, $Ag O_2$, — [$Ag_2 O_2$], in Sauerstoff und metallisches Silber.

3. Die Salze des Silberoxyds sind nicht flüchtig, meist farblos; am Licht werden manche schwarz. Die löslichen verändern im neutralen Zustande Pflanzenfarben nicht und werden beim Glühen zersetzt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* schlagen schwarzes, in verdünnten Säuren, in Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlösliches, in Cyankalium lösliches Schwefelsilber, $Ag S$, — [$Ag_2 S$], nieder, welches von kochender Salpetersäure leicht zersetzt und unter Abscheidung von Schwefel gelöst wird.

5. *Kali-* und *Natronhydrat* fällen Silberoxyd in Form eines graubraunen Pulvers, welches im Ueberschuss der Fällungsmittel nicht, in Ammon aber leicht löslich ist.

6. *Ammon*, wenn es in ganz geringer Menge zu neutralen Silberoxydlösungen gesetzt wird, fällt Silberoxyd als braunen, im Ueberschuss des Ammons leicht löslichen Niederschlag. Saure Silberlösungen werden nicht gefällt.

7. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen einen weissen, käsigen Niederschlag von Chlorsilber, AgCl, — [*Ag Cl*]. Bei sehr grosser Verdünnung lässt er die Flüssigkeit anfangs nur bläulichweiss opalisirend erscheinen, bei längerem Stehen an einem warmen Orte aber sammelt sich das Chlorsilber am Boden des Gefässes. Das weisse Chlorsilber wird unter Einfluss des Lichtes, unter Chlorverlust, erst violett, endlich schwarz; es löst sich nicht in Salpetersäure, leicht in Ammon zu Chlorsilber-Ammoniak. Aus dieser Verbindung wird es durch Säuren wieder ausgeschieden. Concentrirte Salzsäure und concentrirte Lösungen alkalischer Chlormetalle lösen, namentlich beim Erhitzen, Chlorsilber in sehr merklicher Menge auf; beim Verdünnen der Lösungen scheidet sich jedoch dasselbe wieder aus. Cyankalium löst Chlorsilber leicht. Beim Erhitzen schmilzt das Chlorsilber ohne Zersetzung zu einer nach dem Erkalten durchscheinenden, hornartigen Masse.

8. Werden Silberverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man weisse, glänzende, dehnbare Metallkügelchen unter gleichzeitiger Bildung eines schwachen dunkelrothen Beschlages, oder auch ohne einen solchen. — Sehr leicht gelingt auch die Reduction im Kohlenstäbchen (S. 33).

§. 116.

b. **Quecksilberoxydul**, Hg_2O, — [$Hg_2 O$].

1. Das metallische Quecksilber ist grauweiss, spiegelnd, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, erstarrt bei — 39°C., siedet bei 360°C. Es löst sich in Salzsäure nicht, in verdünnter kalter Salpetersäure zu salpetersaurem Oxydul, in concentrirter heisser zu salpetersaurem Oxyd.

2. Das Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, beim Erhitzen unter Zersetzung flüchtiges, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver. Es bildet kein Hydrat.

3. Die Quecksilberoxydulsalze verflüchtigen sich beim Glühen unter Zersetzung. Quecksilberchlorür und Quecksilberbromür verflüchtigen sich unzersetzt. Die Quecksilberoxydulsalze sind grösstentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus;

das salpetersaure Quecksilberoxydul zerfällt beim Behandeln mit viel Wasser in hellgelbes, unlösliches basisches und in lösliches saures Salz.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, in verdünnten Säuren wie auch in Schwefelammonium und in Cyankalium unlösliche Niederschläge. Dieselben sind nicht, wie man früher glaubte, Quecksilbersulfür, sondern Gemenge von Quecksilbersulfid mit fein zertheiltem metallischem Quecksilber. Einfach-Schwefelnatrium löst einen solchen Niederschlag, bei Gegenwart von etwas Aetznatron, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, Zweifach-Schwefelnatrium ohne solche; die Lösung enthält Quecksilbersulfid, Hg S, — [*Hg S*]. An kochende concentrirte Salpetersäure gibt der Niederschlag Quecksilber ab unter Bildung der weissen Doppelverbindung $2\,HgS + HgO,NO_5$, — $[2\,Hg\,S + Hg\,(NO_3)_2]$, — von Königswasser wird er leicht zersetzt und gelöst.

5. *Kalihydrat*, *Natronhydrat* und *Ammon* bewirken schwarze, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlösliche Niederschläge. Die durch fixe Alkalien entstehenden Niederschläge sind Quecksilberoxydul, die durch Ammon entstehenden sind basische, Ammoniak oder Amid enthaltende Salze.

6. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* schlagen Quecksilberchlorür, Hg_2Cl, — $[Hg_2\,Cl_2]$ als blendend weisses, feines Pulver nieder. Kalte Salzsäure und kalte Salpetersäure nehmen dasselbe nicht auf; wird es aber mit diesen Säuren lange gekocht, so löst es sich, wenn auch sehr schwierig und langsam, indem es von Salzsäure unter Abscheidung von metallischem Quecksilber in Quecksilberchlorid umgewandelt wird, von Salpetersäure aber in Quecksilberchlorid und salpetersaures Oxyd. Königswasser und Chlorwasser lösen das Quecksilberchlorür leicht auf, indem sie es in Chlorid verwandeln. — Ammon und Kali zersetzen das Quecksilberchlorür; ersteres scheidet eine Verbindung von Quecksilber-Amidür mit Quecksilber-Chlorür, Hg_2NH_2, Hg_2Cl, — $[Hg_2\,NH_2\,Cl]$, letzteres Oxydul ab.

7. Bringt man auf *blankes Kupfer* einen Tropfen einer neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydullösung, wäscht nach einiger Zeit ab und reibt den Fleck mit Wolle, Papier und dergleichen gelinde, so erscheint er silberweiss, metallglänzend. Bei schwachem Erhitzen verschwindet die scheinbare Versilberung, indem sich das ausgeschiedene Quecksilber verflüchtigt.

8. *Zinnchlorür* bewirkt in Quecksilberoxydullösungen erst einen weissen Niederschlag von Quecksilberchlorür, der aber rasch in einen grauen Niederschlag von metallischem Quecksilber übergeht. Derselbe lässt sich zu Quecksilberkügelchen vereinigen, wenn man, nach dem Absitzen, die Flüssigkeit abgiesst und den Niederschlag mit Salzsäure, der man auch wohl noch etwas Zinnchlorür zusetzt, kocht.

9. Werden wasserfreie Quecksilberverbindungen mit wasserfreiem *kohlensaurem Natron* innig gemengt und, mit einer Schicht von kohlen-

aurem Natron überdeckt, in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre tark erhitzt, so tritt stets eine Zersetzung in der Art ein, dass metallisches Quecksilber frei wird. Es legt sich oberhalb der erhitzten telle als graues Sublimat an. Die Lupe oder das Mikroskop lassen rkennen, dass dasselbe aus Quecksilberkügelchen besteht. — Reibt ian das Sublimat mit einem Glasstäbchen, so vereinigen sich die feinen uecksilbertheilchen zu grösseren Kügelchen.

§. 117.

a. **Bleioxyd**, PbO, — [*PbO*].

1. Das metallische Blei ist bläulichgrau, auf frischem Schnitt länzend, weich, dehnbar, leicht schmelzbar, in Weissglühhitze verlampfbar. Auf der Kohle vor dem Löthrohre geschmolzen, beschlägt s die Kohle mit gelbem Oxyd. Von Salzsäure und mässig concenrirter Schwefelsäure wird es, selbst in der Wärme, nur wenig angeriffen, verdünnte Salpetersäure dagegen löst es, namentlich beim Eritzen, leicht.

2. Das Bleioxyd ist ein gelbes oder röthlichgelbes, heiss braunoth erscheinendes, in Glühhitze schmelzbares Pulver. Sein Hydrat t weiss. Von Salpetersäure und Essigsäure werden beide leicht gelöst. as Bleihyperoxyd, PbO_2, — [$Pb\,O_2$], ist braun, geht beim Glühen ı Bleioxyd über, löst sich nicht beim Erwärmen mit Salpetersäure, ber leicht, wenn man etwas Zucker oder Weingeist zufügt. Die öung enthält salpetersaures Oxyd. Die Mennige, $2PbO, PbO_2$, - [$Pb_3\,O_4$], kann als eine Verbindung von Bleioxyd mit Bleihyperyd betrachtet werden. Die Mennige ist roth. Salpetersäure löst araus das Oxyd und hinterlässt das Hyperoxyd.

3. Die Bleioxydsalze sind nicht flüchtig, meist farblos; die löshen röthen im neutralen Zustande Lackmus und zersetzen sich beim lühen. Von den unlöslichen Salzen zersetzen sich nur wenige beim lühen, z. B. das kohlensaure Bleioxyd. Chlorblei, bei Luftzutritt glüht, verdampft zum Theil, Bleioxyd-Chlorblei zurücklassend.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken schwarze, kalten verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen d Cyankalium unlösliche Niederschläge von Schwefelblei, PbS, - [*PbS*]. Von heisser Salpetersäure wird dasselbe zerlegt. War dielbe verdünnt, so erhält man, unter Abscheidung des Schwefels, alles ei als salpetersaures Bleioxyd in Lösung, — war sie rauchend, so rd auch der Schwefel vollständig oxydirt und man erhält nur unlöshes schwefelsaures Bleioxyd, — war sie von mittlerer Concentration, machen sich beide Processe geltend, d. h. ein Theil des Bleies wird s salpetersaures Bleioxyd gelöst, der Rest als schwefelsaures Bleioxyd,

zugleich mit dem unoxydirten Schwefel, abgeschieden. — Enthält eine Bleilösung ein grosses Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser oder nach theilweiser Abstumpfung der Säure durch ein Alkali ein Niederschlag. — Fällt man eine Bleilösung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von viel freier Salzsäure, so entsteht zuweilen ein rother Niederschlag von Chlorblei-Schwefelblei, der jedoch durch überschüssigen Schwefelwasserstoff allmählich in schwarzes Schwefelblei verwandelt wird.

5. *Kalihydrat*, *Natronhydrat* und *Ammon* fällen basische Salze in Form weisser Niederschläge, welche in Ammon unlöslich, in Kalilauge und Natronlauge aber löslich sind. In Auflösungen von essigsaurem Bleioxyd bringt (kohlensäurefreies) Ammon nicht sogleich einen Niederschlag hervor, indem sich lösliches halb- beziehungsweise drittelessigsaures Bleioxyd bildet.

6. *Kohlensaures Natron* fällt in der Kälte neutrales, in der Siedhitze mehr oder weniger basisches kohlensaures Bleioxyd als weisse, im Uebermaass des Fällungsmittels, namentlich beim Erwärmen, nicht ganz unlösliche, in Cyankalium aber unlösliche Niederschläge.

7. *Salzsäure* und *lösliche Chlormetalle* erzeugen in concentrirter Lösung schwere, weisse, in vielem Wasser, besonders beim Erhitzen, lösliche Niederschläge von Chlorblei, PbCl, — [$PbCl_2$]. Dasselbe wird von Ammon in basisches Chlorblei, PbCl, 3 PbO + 4 HO, — [$PbCl_2$, $3\,PbO + 4\,H_2O$], verwandelt, welches ebenfalls ein weisses, aber in Wasser fast ganz unlösliches Pulver darstellt. In verdünnter Salpetersäure und Salzsäure ist das Chlorblei schwieriger löslich als in Wasser.

8. *Schwefelsäure*, auch *schwefelsaure Salze*, bewirken weisse, in Wasser und verdünnten Säuren fast unlösliche Niederschläge von schwefelsaurem Bleioxyd, PbO, SO_3, — [$PbSO_4$]. Die Fällung erfolgt aus verdünnten Lösungen und namentlich solchen, welche viel freie Säure enthalten, erst nach einiger, oft erst nach längerer Zeit. Es ist zweckmässig, einen ziemlichen Ueberschuss von verdünnter Schwefelsäure zuzusetzen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird dadurch gesteigert, indem das schwefelsaure Bleioxyd in verdünnter Schwefelsäure unlöslicher ist als in Wasser. Am besten gelingt die Abscheidung kleiner Mengen von schwefelsaurem Bleioxyd, wenn man nach dem Zusatz der Schwefelsäure im Wasserbade so weit als möglich verdampft und dann den Rückstand mit Wasser oder besser noch — sofern dies zulässig — mit Weingeist übergiesst. Von concentrirter Salpetersäure wird das schwefelsaure Bleioxyd etwas aufgenommen, — kochende, concentrirte Salzsäure löst es etwas schwierig, Kalilauge leichter auf. Auch in den Lösungen einiger Ammonsalze, namentlich der des essigsauren Ammons, löst es sich ziemlich leicht, verdünnte Schwefelsäure fällt es wieder daraus.

9. *Chromsaures Kali* erzeugt einen gelben, in Kalilauge wie Natron- ;e leicht löslichen, in verdünnter Salpetersäure schwer löslichen lerschlag von chromsaurem Bleioxyd, PbO, CrO_3, — [$Pb\,Cr\,O_4$].

10. Bleiverbindungen geben, mit *Soda* gemengt und im Kohlen- bchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, sehr leicht weiche, dehn- ; Metallkügelchen. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit m gelben Anflug von Bleioxyd. — Auch im Kohlenstäbchen lässt die Reduction leicht bewirken.

11. Der nach S. 33 und 34 erhaltene *Blei-Metallbeschlag* ist arz mit braunem Anflug, der *Oxydbeschlag* hellockergelb, der *idbeschlag* eigelb bis citronengelb, der *Sulfidbeschlag* geht durch unroth in Schwarz und verschwindet durch Schwefelammonium it (Bunsen).

§. 118.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Metalloxyde der ersten heilung der fünften Gruppe sind in den entsprechenden Chlorver- lungen am deutlichsten charakterisirt, indem uns das verschiedene halten dieser letzteren zu Wasser und Ammon sowohl Erkennung auch Scheidung derselben gestattet. Kocht man nämlich den die i Chlormetalle enthaltenden Niederschlag mit etwas viel Wasser, r übergiesst man ihn wiederholt auf dem Filter mit siedendem sser, so löst sich das Chlorblei auf, während Chlorsilber und Queck- erchlorür ungelöst bleiben. Behandelt man alsdann diese mit Am- ı, so wird das Quecksilberchlorür in den oben genauer bezeichneten warzen, im Ueberschuss des Ammons unlöslichen Niederschlag ver- ıdelt, während sich das Chlorsilber im Ammon leicht löst und aus er Lösung beim Zusatz von Salpetersäure wieder niederfällt. (Bei nen Quantitäten ist es gut, zuvor den grössten Theil des Ammons ch Erhitzen zu verjagen.) — In der wässerigen Chlorbleilösung t sich das Blei durch Schwefelsäure leicht entdecken *).

ite Abtheilung der häufiger vorkommenden Oxyde der fünften Gruppe.
Durch Salzsäure nicht fällbare Oxyde.

§. 119.

a. **Quecksilberoxyd**, HgO, — [$Hg\,O$].

1. Das Quecksilberoxyd erscheint entweder hochroth, krystal- sch, beim Zerreiben ein mattes gelbrothes Pulver gebend, oder, aus

*) In Betreff der Nachweisung sehr kleiner Silbermengen neben viel Blei vergl. ıtwig (Zeitschr. f. analyt. Chem. 22, 428) und in Betreff der Ermittelung sehr er Mengen von Quecksilber die Anmerkung zu §. 123.

der Lösung des salpetersauren Oxyds oder des Chlorids gefällt, als gelbes Pulver. Das Quecksilberoxyd ist in Wasser nicht ganz unlöslich, es wird im Lichte grau, beim Erhitzen nimmt es vorübergehend eine dunklere Farbe an, in schwacher Glühhitze zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Von Salzsäure und Salpetersäure wird Quecksilberoxyd leicht gelöst.

2. Die Salze des Quecksilberoxyds verflüchtigen sich beim Glühen unter Zersetzung, Quecksilber-Chlorid, -Bromid und -Jodid unzersetzt; auch beim Kochen von Quecksilberchloridlösung verflüchtigt sich solches mit den Wasserdämpfen. Die Salze sind sehr giftig, meistentheils farblos. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus. Das salpetersaure und das schwefelsaure Quecksilberoxyd werden durch viel Wasser in saure lösliche und basische unlösliche Salze zersetzt.

3. Wird *Schwefelwasserstoffwasser* oder *Schwefelammonium* in sehr geringer Menge zu Quecksilberoxydlösungen gesetzt, so erhält man nach dem Umschütteln einen völlig weissen Niederschlag; ein etwas grösserer Zusatz bewirkt, dass der Niederschlag gelb, orange bis braunroth wird; ein Ueberschuss der Fällungsmittel aber erzeugt ein rein schwarzes Präcipitat von Quecksilbersulfid, HgS, — [*HgS*]. Diese je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs eintretende Farbenveränderung des Niederschlages unterscheidet das Quecksilberoxyd von allen anderen Körpern. Sie hat ihre Begründung darin, dass zuerst eine weisse Doppelverbindung von Quecksilbersulfid mit unzersetztem Quecksilberoxydsalz, bei Quecksilberchlorid z. B. $2\,HgS + HgCl$, — [$2\,HgS + HgCl_2$], entsteht, welche dann in an Sulfid reichere gelbe und braune Verbindungen und endlich in reines Sulfid übergeht. — Das Quecksilbersulfid wird von Schwefelammonium nur in geringen Spuren gelöst, am wenigsten löst es sich, wenn man mit gelbem Schwefelammonium heiss digerirt. Kalihydrat und Cyankalium lösen das Quecksilbersulfid nicht, in Salpetersäure ist es selbst beim Kochen ganz unlöslich. Bei sehr lange dauernder Einwirkung von heisser concentrirter Salpetersäure geht es in die weisse Verbindung, $2\,HgS + HgO,NO_5$, — [$2\,HgS + Hg(NO_3)_2$], über. Concentrirte Salzsäure löst es heiss ziemlich leicht, kalt schwerer, verdünnte Salzsäure löst kalt nicht oder kaum, siedend etwas. — Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen es bei Gegenwart von etwas ätzendem Kali oder Natron vollständig auf, in Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium oder Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium aber ist es unlöslich. — Königswasser zersetzt und löst es mit Leichtigkeit. — Enthält eine Quecksilberoxydlösung ein grosses Uebermaass von concentrirter Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

4. *Kalihydrat*, und ebenso *Natronhydrat*, bewirkt, in unzureichender Menge zu neutralen oder schwach sauren Quecksilberoxydlösungen

gesetzt, einen rothbraunen, im Ueberschuss zugefügt, einen gelben Niederschlag. Der erstere ist ein basisches Salz, der gelbe hingegen Quecksilberoxyd. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst die Niederschläge nicht auf. In sehr sauren Auflösungen tritt die Fällung entweder nicht oder nur unvollständig ein; bei Anwesenheit von Ammonsalzen entstehen weder rothbraune, noch gelbe, sondern weisse Niederschläge. Der, welcher bei Gegenwart von überschüssigem Salmiak aus Quecksilberchloridlösung gefällt wird, steht in seiner Zusammensetzung dem in 5. aufgeführten Niederschlage nahe.

5. *Ammon* bewirkt ganz ähnliche weisse Niederschläge wie Kali- oder Natronhydrat bei Gegenwart von Salmiak; so fällt es z. B. aus Quecksilberchloridlösung den sogenannten unschmelzbaren weissen Präcipitat, NH_2Hg_2Cl, — [NH_2HgCl], welcher als Chlordimerkurammonium, beziehungsweise Merkuriammoniumchlorid, oder als Quecksilberamidochlorid betrachtet werden kann. Enthält die Quecksilbersalzlösung sehr viel freie Säure, so entsteht durch Ammon kein Niederschlag. — Die weissen Niederschläge lösen sich nicht in Ammon, leicht in Salzsäure.

6. *Zinnchlorür* bewirkt, in geringer Menge zu Quecksilberchloridlösung oder zur Lösung eines Quecksilberoxydsalzes bei Gegenwart von Salzsäure gesetzt, Abscheidung von Quecksilberchlorür, $2HgCl + SnCl = Hg_2Cl + SnCl_2$, — [$2(HgCl_2) + SnCl_2 = Hg_2Cl_2 + SnCl_4$]; setzt man eine grössere Menge des Reagens zu, so wird das erst gefällte Chlorür zu Metall reducirt, $Hg_2Cl + SnCl = 2Hg + SnCl_2$, — [$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$]. Der zuerst weisse Niederschlag wird daher grau und lässt sich — nach dem Absitzen — durch Kochen mit Salzsäure und etwas Zinnchlorür zu Kügelchen vereinigen.

7. Bringt man in eine mit Salzsäure angesäuerte Quecksilberoxydlösung ein kleines galvanisches Element, gebildet aus einem Platinblech und einem Stanniolblatt, welche an einem Ende durch eine kleine Holzklammer zusammengehalten werden und sich sonst nicht berühren, so schlägt sich allmählich alles Quecksilber — und zwar vorzugsweise auf dem Platinblech — nieder. Rollt man das herausgenommene, nach dem Trocknen, zusammen und glüht es in einer Glasröhre stark, so erhält man ein Sublimat von Quecksilberkügelchen, welche sich schon so, besser aber noch mit dem Mikroskope, erkennen lassen. Beim gelinden Erhitzen mit etwas Jod gehen sie in rothes Quecksilberjodid über (van den Broek *).

8. Zur Ausscheidung von kleinen Spuren von Quecksilber aus angesäuerten Quecksilberlösungen auf Metallen (Gold, Platin, Kupfer, Zink) können noch verschiedene andere Methoden angewandt werden. Eine der bequemsten besteht darin, dass man nach Fürbringer's **)

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 512.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 526.

Angabe in die mit etwas Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure deutlich angesäuerte, auf 60° bis 80° C. erwärmte Flüssigkeit ein wenig (0,25 bis 0,50 g) möglichst aufgefaserte Messingwolle oder unächtes Blattgold (Teubner*), welches man erst zusammenballt und dann zerzupft, bringt und unter häufigem Umrühren 5 bis 10 Minuten damit in Berührung lässt. Man wäscht das nun amalgamirte Metall mit Wasser (bei Anwesenheit organischer Substanzen auch mit Weingeist und Aether), trocknet zwischen Fliesspapier, formt zu einer kleinen Spindel, schiebt in ein Stück einer schwer schmelzbaren, am einem Ende zu einer Capillare ausgezogenen Glasröhre, zieht dann auch nahe der Metallmasse auf der anderen Seite zu einer Capillare aus und erhitzt das amalgamirte Metall, indem man die Röhre über einer ruhig brennenden Gasflamme gleichmässig dreht, bis zur eben beginnenden dunklen Rothgluth. Das Quecksilber setzt sich dann in beiden Capillaren in Form von Ringen an. Bilden sich auch Zinkringe, wie dies oft der Fall, so finden sich diese immer näher an der erhitzten Stelle als die Quecksilberringe. Bringt man nach dem Erkalten kleine Körnchen von Jod in die Nähe der Quecksilberringe und erhitzt gelinde, so gehen die Quecksilberringe in rothe Quecksilberjodidbeschläge, bei mangelndem Joddampf anfangs wohl auch in gelbe Quecksilberjodürbeschläge, über.

9. Zu metallischem *Kupfer* und mit *kohlensaurem Natron* gemengt beim Erhitzen in einer Glasröhre, verhalten sich die Quecksilberoxydsalze wie die des Oxyduls.

§. 120.

b. Kupferoxyd, CuO, — [*Cu O*].

1. Das metallische Kupfer hat eigenthümlich rothe Farbe und starken Glanz, ist mässig hart, dehnbar, schmilzt ziemlich schwer, überzieht sich in Berührung mit Wasser und Luft mit grünem, basisch kohlensaurem Oxyd, beim Glühen an der Luft mit Oxydul und Oxyd. In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure löst sich das Kupfer selbst beim Kochen nicht oder kaum, in Salpetersäure leicht. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es unter Entwickelung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das Kupferoxydul, Cu_2O, — [$Cu_2 O$], ist roth, sein Hydrat gelb, beide gehen — an der Luft geglüht — in Oxyd über. — Beim Behandeln des Oxyduls mit verdünnter Schwefelsäure scheidet sich metallisches Kupfer aus, während sich schwefelsaures Kupferoxyd löst; beim Behandeln mit Chlorwasserstoffsäure bildet sich weisses Kupferchlorür, welches sich in einem Ueberschuss der Säure löst, aus dieser Lösung aber durch Wasser wieder gefällt wird.

---

*) Zeitschr. f. anal. Chem. 19. 199.

3. Das **Kupferoxyd** ist ein schwarzes Pulver, welches Rothgluth erträgt ohne zersetzt zu werden. Bei sehr starkem Glühen aber verliert es Sauerstoff und geht in Oxyduloxyd über. Sein Hydrat, CuO, HO, — [$Cu(OH)_2$], ist hellblau. In Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure lösen sich beide mit Leichtigkeit.

4. Von den neutralen **Kupferoxydsalzen** sind viele in Wasser löslich, die löslichen röthen Lackmus. Die flüchtige Säuren enthaltenden Salze erleiden, mit Ausnahme des Kupfervitriols, welcher eine etwas höhere Temperatur verträgt, schon in gelinder Glühhitze eine Zersetzung. Die Kupferoxydsalze haben meist im wasserfreien Zustande eine weisse, im wasserhaltigen eine blaue oder grüne Farbe, welche ihre Lösungen noch bei ziemlicher Verdünnung zeigen.

5. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* erzeugen in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen braunschwarze Niederschläge von **Kupfersulfid**, CuS, — [*CuS*] *). Dasselbe löst sich weder in verdünnten Säuren, noch in kaustischen Alkalien. Heisse Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelnatrium nehmen daraus Schwefel, aber kein oder fast kein Schwefelkupfer auf; in Schwefelammonium aber löst es sich etwas mehr, namentlich wenn dasselbe sehr gelb ist und heiss einwirkt, daher dieses Reagens zur Trennung des Kupfersulfids von anderen Schwefelmetallen weniger geeignet ist. Von kochender Salpetersäure wird das Schwefelkupfer leicht zersetzt und gelöst, von kochender verdünnter Schwefelsäure dagegen gar nicht. Cyankaliumlösung löst frisch gefälltes Schwefelkupfer leicht und vollständig auf. — Enthält eine Kupferlösung ein Uebermaass einer concentrirten Mineralsäure, so entsteht durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Zusatz von Wasser ein Niederschlag.

6. *Kalihydrat* oder *Natronhydrat* bewirkt einen hellblauen, voluminösen Niederschlag von **Kupferoxydhydrat**, CuO, HO, — [$Cu(OH)_2$]. Derselbe wird bei Ueberschuss des Fällungsmittels, wenn die Lösungen concentrirt sind, nach einiger Zeit schon in der Kälte, sogleich aber beim Kochen mit der (nöthigenfalls verdünnten) Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, braunschwarz und verliert seine voluminöse Beschaffenheit. Das blaue Oxydhydrat geht dabei in ein wasserärmeres, braunschwarzes Hydrat über. Im grossen Ueberschuss sehr concentrirter Kali- oder Natronlauge löst sich das hellblaue Oxydhydrat zur blauen Flüssigkeit.

7. *Kohlensaures Natron* fällt **wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd**, $CuO, CO_2 + CuO, HO$, — [$CuCO_3 + Cu(OH)_2$], als grünlich blauen, in Ammon zu einer lasurblauen, in Cyankalium zu einer farblosen Flüssigkeit löslichen Niederschlag. Beim Kochen wird der Niederschlag unter Verlust des grössten Theils der darin enthaltenen Kohlensäure braunschwarz.

*) Nach J. Thomsen ist der Niederschlag $Cu_4S_3 + S$, — [$Cu_4S_3 + S$].

8. *Ammon* bewirkt, in geringer Menge zur Lösung neutraler Kupferoxydsalze gesetzt, einen grünlich blauen Niederschlag eines basischen Kupfersalzes. Derselbe löst sich in mehr zugesetztem Ammon sehr leicht zu einer vollkommen klaren, prächtig lasurblauen Flüssigkeit, welche ihre Farbe dem entstandenen basischen Kupferoxydammoniaksalz verdankt. So bildet sich z. B. bei schwefelsaurem Kupferoxyd: $NH_3, CuO + NH_4O, SO_3$, — $[(NH_3)_2 CuO + (NH_4)_2 SO_4]$. In Lösungen, welche eine gewisse Menge freier Säure enthalten, entsteht durch Ammon kein Niederschlag, sondern es tritt, sobald letzteres vorwaltet, sogleich die lasurblaue Färbung ein. Dieselbe ist nur bei grosser Verdünnung nicht mehr sichtbar. Kalihydrat oder Natronhydrat bewirkt in einer solchen blauen Lösung in der Kälte erst nach längerem Stehen einen Niederschlag von blauem Oxydhydrat, beim Kochen aber wird dadurch der gesammte Kupfergehalt als braunschwarzes Oxydhydrat gefällt. Kohlensaures Ammon zeigt zu Kupfersalzen dasselbe Verhalten wie reines Ammon.

NB. Bei Anwesenheit nichtflüchtiger organischer Säuren werden die Kupfersalze durch reine oder kohlensaure Alkalien nicht gefällt, die entstehenden alkalischen Lösungen sind tief blau. In Zucker oder ähnliche organische Substanzen enthaltenden Lösungen bewirken ätzende Alkalien im Ueberschuss derselben lösliche Fällungen, kohlensaures Natron aber gibt einen bleibenden Niederschlag.

9. *Ferrocyankalium* erzeugt bei mässiger Verdünnung einen rothbraunen Niederschlag von Ferrocyankupfer, Cu_2, Cfy, — $[Cu_2 Fe(CN)_6]$, bei sehr starker Verdünnung dagegen nur eine röthliche Färbung. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren unlöslich, von Kali- oder Natronhydrat aber wird er zersetzt.

10. Versetzt man die Lösung eines Kupferoxydsalzes mit schwefliger Säure oder mit etwas Salzsäure und schwefligsaurem Natron und fügt *Rhodankalium* zu, so entsteht ein in Wasser und verdünnten Säuren so gut als unlöslicher, blass röthlichweisser Niederschlag von Kupferrhodanür, Cu_2, CyS_2, — $[Cu_2(CNS)_2]$. Bei Mangel an schwefliger Säure fällt schwarzes Kupferrhodanid.

11. *Metallisches Eisen* überzieht sich in Berührung mit Kupferlösungen, wenn diese concentrirt sind, fast augenblicklich, bei grosser Verdünnung aber erst nach längerer Zeit mit einem kupferrothen Ueberzug von metallischem Kupfer. Etwas freie Säure beschleunigt die Reaction. — Statt des Eisens kann man sich auch eines kleinen galvanischen Elementes bedienen, hergestellt aus einem Streifchen Platinblech und einem Streifchen blankem Zinkblech oder auch Stanniol, welche man an den oberen Enden zusammenbindet, dann ein Plättchen Kork einschiebt und auch diese Stelle umbindet. Den Streifchen gibt man fast parallele Richtung und senkt dieselben in der *Weise* in die schwach angesäuerte Kupferlösung, dass die umbundene

Stelle nicht eingetaucht ist. Das Kupfer schlägt sich dann, bei sehr verdünnten Lösungen erst nach etwa 12 Stunden, hauptsächlich auf dem Platin nieder, welches dadurch eine kupferrothe bis schwärzliche Färbung annimmt. Der Vortheil dieser Abscheidung des Kupfers auf Platin liegt darin, dass man das Kupfer leicht in Salpetersäure lösen und die Lösung weiter prüfen kann. Man verdampft sie zu dem Ende fast ganz, fügt einige Tropfen Wasser und einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung zu.

12. Werden Kupferverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* ausgesetzt, so erhält man ohne gleichzeitigen Beschlag r e g u l i n i s c h e s K u p f e r; die Reduction gelingt auch im Kohlenstäbchen (S. 33) sehr gut. Man erkennt das reducirte Kupfer am besten, wenn man die Masse sammt den sie umgebenden Kohletheilchen in einem kleinen Mörser mit Wasser zerreibt und das Kohlenpulver abschlämmt. Die kupferrothen Metallflitterchen bleiben alsdann zurück.

13. Bringt man Kupfer, eine Kupfer enthaltende Legirung, eine Spur eines Kupfersalzes, ja nur einen mit dem Oehr in ganz verdünnte Kupferlösung getauchten Platindraht in den Schmelzraum der *Gasflamme* oder in die innere *Löthrohrflamme*, so färbt sich die obere oder äussere Flamme prächtig smaragdgrün. Zusatz von Salzsäure zur Probe oder Lösung steigert die Schönheit dieser höchst empfindlichen Reaction. Die Flamme erscheint dann aussen azurblau.

14. *Borax* löst in der äusseren Gas- oder Löthrohrflamme Kupferoxyd leicht. Die Perlen erscheinen heiss grün, kalt blau. In der inneren Flamme werden sie bei nicht zu grossem Kupfergehalt farblos, erkaltend roth und undurchsichtig. In dem unteren Reductionsraum der B u n s e n'schen Gasflamme werden die Perlen nicht für sich, aber leicht nach Zusatz von etwas Zinnoxyd durch entstandenes Kupferoxydul rothbraun. Bringt man eine Perle abwechselnd in den unteren Oxydations- und Reductionsraum, so wird sie rubinroth und durchsichtig.

§. 121.

c. Wismuthoxyd, BiO_3, — [Bi_2O_3].

1. Das m e t a l l i s c h e W i s m u t h ist röthlich-zinnweiss, von mässigem Glanz, mittelmässig hart, spröde, an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, schmilzt bei 264° C., beschlägt beim Schmelzen auf Kohle dieselbe mit gelbem Oxyd, löst sich leicht in Salpetersäure, kaum in Salzsäure, nicht in verdünnter Schwefelsäure. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Wismuth unter Entbindung von schwefliger Säure in schwefelsaures Oxyd.

2. Das **Wismuthoxyd** ist ein gelbes, beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb werdendes, in der Rothglühhitze schmelzbares Pulver. Das Wismuthoxydhydrat ist weiss. Beide werden von Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure leicht gelöst. Beim Schmelzen mit Cyankalium liefern sie Metall. Das grauschwarze **Wismuthoxydul**, BiO_2, — $[BiO]$, und die rothe **Wismuthsäure**, BiO_5, — $[Bi_2O_5]$, gehen beim Glühen an der Luft in Oxyd, beim Erhitzen mit Salpetersäure in salpetersaures Oxyd über.

3. Die **Wismuthoxydsalze** sind nicht flüchtig, die flüchtige Säure enthaltenden werden beim Glühen zersetzt; Chlorwismuth ist bei mässiger Hitze flüchtig. Die Wismuthoxydsalze sind farblos oder weiss, in Wasser theils löslich, theils unlöslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus und werden durch viel Wasser in der Art zerlegt, dass sich unlösliche basische Salze abscheiden, der grösste Theil der Säure aber nebst etwas Wismuthoxyd in Lösung bleibt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in neutralen und sauren Lösungen schwarze, in verdünnten Säuren, in Alkalien alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlösliche Niederschläge von **Schwefelwismuth**, BiS_3, — $[Bi_2S_3]$. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es leicht. Wismuthlösungen, welche einen sehr bedeutenden Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthalten werden erst nach dem Verdünnen mit Wasser von Schwefelwasserstoff gefällt.

5. *Kalilauge*, *Natronlauge* oder *Ammon* fällen **Wismuthoxydhydrat** als weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag.

6. *Kohlensaures Natron* wie *kohlensaures Ammon* fällen **basisch kohlensaures Wismuthoxyd**, BiO_3, CO_2, — $[(BiO)_2CO_3]$, als weissen, voluminösen, im Ueberschuss der Fällungsmittel sowie in Cyankalium unlöslichen Niederschlag. Erwärmen begünstigt die Fällung.

7. *Zweifachchromsaures Kali* schlägt **chromsaures Wismuthoxyd**, $BiO_3, 2CrO_3$, — $[(BiO)_2Cr_2O_7]$, als gelbes Pulver nieder. Dasselbe unterscheidet sich von chromsaurem Bleioxyd dadurch, dass es in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, in Kali- oder Natronlauge unlöslich ist.

8. *Verdünnte Schwefelsäure* fällt eine nur einigermaassen verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd nicht. Verdampft man bei Schwefelsäureüberschuss im Wasserbade, bis keine saure Dämpfe mehr entweichen, so bleibt eine weisse, in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser stets klar lösliche Salzmasse (charakteristischer Unterschied von Bleioxyd). Bei längerem Stehen dieser Lösung scheidet sich (aber oft erst nach Tagen) ein basisch schwefelsaures Wismuthoxyd, $BiO_3, 2SO_3 + 3HO$, — $[(BiO)_2S_2O_7 + 3H_2O]$, in weisse

mikroskopischen, nadelförmigen Kryställchen ab, welche sich in Salpetersäure lösen.

9. Die Reaction, welche das Wismuthoxyd besonders auszeichnet, ist die Zerlegbarkeit seiner neutralen Salze durch *Wasser* unter Abscheidung basischer unlöslicher Salze. Wird daher eine Wismuthlösung mit vielem Wasser verdünnt, so entsteht, wenn keine zu grosse Menge freier Säure zugegen ist, sogleich ein blendend weisser Niederschlag. Bei Chlorwismuth ist die Reaction am empfindlichsten, indem das basische Chlorwismuth, $BiCl_3, 2BiO_3$, — [$BiOCl$], in Wasser fast absolut unlöslich ist. Entsteht in salpetersauren Lösungen, in Folge der Anwesenheit einer zu grossen Menge freier Säure, durch Wasser kein Niederschlag, so entsteht er doch fast immer sogleich, wenn man Chlornatriumlösung oder Chlorammoniumlösung zufügt. Weinsteinsäure verhindert die Fällung der Wismuthlösungen durch Wasser nicht..

10. Versetzt man die Auflösung eines Wismuthsalzes mit einer Auflösung von *Zinnchlorür in Kali- oder Natronlauge*, und zwar im Ueberschuss, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Wismuthoxydul, BiO_2, — [BiO]. Sehr charakteristische und empfindliche Reaction.

11. Werden Wismuthverbindungen mit *Soda* gemengt im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so erhält man spröde, unter dem Hammer zerspringende Wismuthkörner. Gleichzeitig beschlägt sich die Kohle mit einem geringen, heiss orangefarbigen, kalt gelben Anflug von Oxyd. — Auch im Kohlenstäbchen (S. 33) gelingt die Reduction leicht. Beim Zerreiben des das reducirte Wismuth enthaltenden Endes erhält man gelbliche Metallflitterchen.

12. Der nach S. 33 zu erhaltende Wismuth-*Metallbeschlag* ist schwarz mit braunem Anflug, der *Oxydbeschlag* gelblichweiss (wird mit Zinnchlorür und Natronlauge schwarz, vergl. 10, — Unterschied von Bleioxydbeschlag), der *Jodidbeschlag* bläulichbraun mit rothem Anflug, vorübergehend verhauchbar, der *Sulfidbeschlag* umbrabraun mit kaffeebraunem Anflug, durch Schwefelammonium nicht verschwindend (Bunsen).

13. Erhitzt man eine Wismuthverbindung, falls sie schwefelfrei ist, mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Jodkalium* und *Schwefelblumen* (enthält die Substanz schon den zur Zersetzung des Jodkaliums erforderlichen Schwefel, so genügt Jodkalium allein) auf Kohle vor dem Löthrohr, so bildet sich ein sehr flüchtiger, scharlachrother Beschlag von Wismuthjodid. Bleihaltige Substanzen liefern in derselben Weise behandelt einen tief gelben Beschlag; ihre Anwesenheit beeinträchtigt die Wismuthreaction nicht (v. Kobell). Die Reaction gelingt auch beim Erhitzen des Gemenges in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre (Cornwall).

§. 122.

d. Cadmiumoxyd, CdO, — [*CdO*].

1. Das metallische Cadmium ist zinnweiss, glänzend, nicht sehr hart, dehnbar, schmilzt bei 315° bis 316° C., siedet bei etwa 770° C., lässt sich daher in einer Glasröhre sublimiren. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit braunem, die Kohle beschlagendem Rauche von Oxyd. Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwickelung auf, am leichtesten aber wird es von Salpetersäure gelöst.

2. Das Cadmiumoxyd ist ein bald heller, bald dunkler braunes, feuerbeständiges Pulver. Sein Hydrat ist weiss. In Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind beide leicht auflöslich.

3. Die Cadmiumoxydsalze sind farblos oder weiss, zum Theil in Wasser löslich. Die löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus, die flüchtige Säuren enthaltenden werden beim Glühen zersetzt.

4. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* bewirken in alkalischen, neutralen und sauren Lösungen lebhaft gelbe, in verdünnten Säuren, in Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium (Unterschied von Kupfer) unlösliche Niederschläge von Schwefelcadmium, CdS, — [*CdS*]. Kochende Salpetersäure sowie kochende Salzsäure und kochende verdünnte Schwefelsäure (Unterschied von Kupfer) zersetzen und lösen es mit Leichtigkeit. Lösungen mit zu grossem Säureüberschuss werden durch Schwefelwasserstoff erst nach dem Verdünnen gefällt.

5. *Kali-* oder *Natronhydrat* bewirkt einen weissen, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag von Cadmiumoxydhydrat, CdO, HO, — [$Cd(OH)_2$].

6. *Ammon* schlägt ebenfalls weisses Oxydhydrat nieder, überschüssiges Ammon aber löst den Niederschlag wieder leicht und vollständig zur farblosen Flüssigkeit auf. Die ammoniakalische Lösung trübt sich beim Kochen wie beim Verdünnen mit viel Wasser, aber nur wenn keine Ammonsalze zugegen sind. Kali- wie Natronhydrat fällen aus der ammoniakalischen Lösung Cadmiumoxydhydrat.

7. *Kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* bewirken weisse, im Ueberschuss des kohlensauren Natrons nicht, im Ueberschuss des kohlensauren Ammons sehr wenig lösliche Niederschläge von kohlensaurem Cadmiumoxyd, CdO, CO_2, — [$CdCO_3$]. Ammonsalze verzögern und beeinträchtigen die Fällung in der Kälte, der Niederschlag entsteht aber beim Erhitzen; freies Ammon hindert die Fällung. Von Cyankaliumlösung wird der Niederschlag leicht aufgenommen. Aus

verdünnten Lösungen setzt er sich erst bei längerem Stehen ab, Erwärmen befördert die Abscheidung wesentlich.

8. *Rhodankalium* fällt Cadmiumsalzlösungen nicht, auch nicht nach Zusatz von schwefliger Säure (Unterschied von Kupfer).

9. Werden Cadmiumverbindungen mit *Soda* gemengt und im Kohlengrübchen der *Reductionsflamme* ausgesetzt, so beschlägt sich die Kohle, indem das reducirte Metall sogleich wieder verflüchtigt und beim Durchgange durch die äussere Flamme oxydirt wird, mit einem tief gelben bis rothbraunen Anflug von Cadmiumoxyd, der sich am deutlichsten nach dem Erkalten wahrnehmen lässt.

10. Der nach S. 33 zu erhaltende Cadmium-*Metallbeschlag* ist schwarz, mit braunem Anflug, der *Oxydbeschlag* braunschwarz, durch Braun in einen weissen Anflug übergehend, der *Jodidbeschlag* ist weiss, der *Sulfidbeschlag* citronengelb, durch Schwefelammonium nicht verschwindend (Bunsen).

---

§. 123.

Zusammenstellung und *Bemerkungen.* Die Metalloxyde der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe können, wie angeführt, vom Quecksilberoxydul und Silberoxyd durch Salzsäure vollständig, vom Bleioxyd aber nur unvollständig geschieden werden. Spuren von Quecksilberoxydsalz, welche anfangs von dem gefällten Chlorsilber durch Flächenanziehung zurückgehalten werden, gehen beim Auswaschen vollständig in Lösung über (G. J. Mulder). — Das Quecksilberoxyd ist von den anderen durch die Unlöslichkeit der ihm entsprechenden Schwefelungsstufe in verdünnter kochender Salpetersäure unterschieden. Dieses Verhalten bietet ein bequemes Mittel zu seiner Trennung dar; man hat nur dabei zu beachten, dass man die Schwefelmetalle, bevor man sie mit Salpetersäure kocht, von etwa anwesendem Chlorwasserstoff oder Chlormetall durch Auswaschen vollständig befreit. Die Reactionen mit Zinnchlorür oder metallischem Kupfer, wie auch die auf trocknem Wege, lassen es ausserdem, wenn das Oxydul entfernt ist, mit Leichtigkeit erkennen. — Wählt man den nassen Weg, so bringt man das Schwefelquecksilber am besten in Lösung, indem man es mit Salzsäure und einem Körnchen chlorsauren Kalis erhitzt. — Von den noch übrigen Oxyden scheidet sich das Bleioxyd bei Zusatz von Schwefelsäure aus. Die Abscheidung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssiger verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade verdampft, den Rückstand mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser verdünnt und das unlöslich gebliebene schwefelsaure Bleioxyd sogleich abfiltrirt. Dasselbe kann auf trocknem Wege nach §. 117. 10 oder auch auf folgende Weise näher geprüft

werden. Man übergiesst ein Theilchen mit etwas Lösung von chromsaurem Kali und erwärmt. Der weisse Niederschlag geht hierdurch in gelbes chromsaures Bleioxyd über. Wäscht man dieses aus, fügt etwas Kali- oder Natronlauge zu und erwärmt, so löst sich der Niederschlag klar auf, und säuert man nun mit Essigsäure an, so erhält man neuerdings einen gelben Niederschlag von chromsaurem Bleioxyd. — Nach Abscheidung des Quecksilber- und Bleioxyds lässt sich das Wismuthoxyd durch im Ueberschuss zugesetztes Ammon vom Kupfer- und Cadmiumoxyd trennen, da die letzteren im Ammonüberschuss löslich sind. Löst man den abfiltrirten Niederschlag auf einem Uhrglase in einem oder zwei Tropfen Salzsäure und setzt Wasser zu, so gereicht die entstehende milchige Trübung zur Bestätigung. — Auch die §. 121. 10 angegebene, auf Erzeugung von Wismuthoxydul sich gründende Reaction eignet sich gut zur bestätigenden Prüfung. — Die Gegenwart einer bedeutenderen Menge von Kupferoxyd verräth sich leicht durch die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung. Kleinere Mengen entdeckt man, indem man diese fast zur Trockne verdampft, ein wenig Essigsäure und dann Ferrocyankalium zusetzt. — Die Trennung des Kupferoxyds vom Cadmiumoxyd bewerkstelligt man leicht, indem man die ammoniakalische Lösung durch Eindampfen stark concentrirt, dann mit Salzsäure schwach ansäuert, etwas schweflige Säure und Rhodankalium zusetzt, das Kupferrhodanür nach dem Absitzen in der Wärme abfiltrirt und im Filtrate, nach Entfernung der etwa noch vorhandenen schwefligen Säure, das Cadmium durch Schwefelwasserstoff ausfällt (unnöthig grosser Ueberschuss von schwefliger Säure ist natürlich zu vermeiden), — oder auch indem man auf die Schwefelmetalle Cyankalium oder aber siedende verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. concentrirte Säure, 5 Thle. Wasser) einwirken lässt. Man fällt zu diesem Zwecke die mit Salzsäure etwas angesäuerte Lösung beider durch Schwefelwasserstoff, trennt den Niederschlag durch Decantation oder Filtration von der Flüssigkeit und wäscht ihn aus. Behandelt man ihn dann mit etwas Wasser und einem Stückchen Cyankalium, so löst sich das Schwefelkupfer, während das gelbe Schwefelcadmium ungelöst bleibt; — kocht man den Niederschlag der gemengten Schwefelmetalle mit verdünnter Schwefelsäure, so bleibt das Schwefelkupfer ungelöst, während sich das Schwefelcadmium löst. Im Filtrate erhält man daher durch Schwefelwasserstoffwasser gelbes Schwefelcadmium (A. W. Hofmann)*).

*) In Betreff der Nachweisung sehr kleiner Spuren von Quecksilber verweise ich auch auf die Mittheilungen von Mayençon und Bergeret (Pharmac. Centralhalle 1873. 317), Merget (Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 191), Teubner (daselbst 19. 198) und Biewend (daselbst 22. 89), — bezüglich des Nachweises von Spuren von Kupfer aber auf die von Wildenstein (daselbst 2. 9), Bellamy (daselbst 9. 382), Schaer (daselbst 9. 100), Schönn (daselbst 9. 210), Purgotti (daselbst 18. 476), Endemann und Prochazka (daselbst 21. 265), ausserdem — was die Nachweisung neben organischen Substanzen betrifft — auf V (Auffindung anorganischer Gifte in Speisen etc.) im zweiten Abschnitt.

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der fünften Gruppe.

§. 124.

a. **Palladiumoxydul,** Pd O, — [*Pd O*]. Das Palladium kommt gediegen vor, zuweilen mit Gold und Silber legirt, selten, namentlich mit oder in Platinerzen. Die Farbe des Palladiums ist etwas dunkler als die des Platins, mit dem es im Uebrigen grosse Aehnlichkeit hat. Das Palladium schmilzt sehr schwer, läuft an der Luft in dunkler Glühhitze blau an, erhält aber, stärker geglüht, seinen Metallglanz und seine helle Farbe wieder. Es löst sich schwierig in reiner, etwas leichter in salpetriger Säure enthaltender Salpetersäure, sehr wenig in kochender concentrirter Schwefelsäure, wohl aber in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali, leicht in Königswasser. Seine Oxydationsstufen sind: Pd_2O, — [Pd_2O] (Palladiumsuboxyd), Pd O, — [*Pd O*] (Oxydul) und $Pd O_2$, — [$Pd O_2$] (Oxyd). — Das Palladiumoxydul ist schwarz, sein Hydrat dunkelbraun, beide hinterlassen, stark geglüht, Metall. — Das Palladiumoxyd ist schwarz, löst sich beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Chlorür. Die Palladiumoxydulsalze sind meist in Wasser löslich, braun oder rothbraun, ihre Lösungen sind concentrirt rothbraun, verdünnt gelb; aus der des salpetersauren Oxyduls wird bei geringem Ueberschuss an Säure durch Wasser ein braunes basisches Salz gefällt. Beim Glühen werden sowohl die Sauerstoffsalze als das Chlorür zersetzt und hinterlassen Palladium. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen aus sauren oder neutralen Lösungen schwarzes Palladiumsulfür. Dasselbe löst sich nicht in Schwefelammonium, wohl aber in kochender Salzsäure, leicht in Königswasser. — Aus der Lösung des Chlorürs fällt: *Kalilauge* braunes basisches, in grossem Ueberschuss des Fällungsmittels lösliches Salz, — *Ammon* fleischrothes Palladiumchlorür-Ammoniak, in überschüssigem Ammon (ziemlich rasch beim Erhitzen, langsam in der Kälte) zur farblosen Flüssigkeit löslich, aus welcher Salzsäure gelbes krystallinisches Chlorpalladammonium, $N Pd H_3 Cl$, — [$Pd(NH_3)_2 Cl_2$], fällt. — *Cyanquecksilber* fällt gelblichweisses, gelatinöses, in Salzsäure etwas schwer, in Ammon leicht lösliches Palladiumcyanür (besonders charakteristische Reaction). — *Zinnchlorür* erzeugt bei Abwesenheit freier Salzsäure einen braunschwarzen Niederschlag, bei Anwesenheit derselben eine erst rothe, dann braune, endlich grüne Lösung, welche bei Zusatz von Wasser bräunlichroth wird — *Ameisensaures Natron* fällt bei 50° C. alles Palladium metallisch als Palladiumschwarz. — *Jodkalium* fällt schwarzes, im Ueberschuss des Fällungsmittels mit dunkelbrauner Farbe lösliches Palladiumjodür (besonders charakteristisch). — *Chlorkalium* liefert mit Palladiumchlorür stark eingedampft Kalium-Palladiumchlorür, K Cl, Pd Cl, — [$2 K Cl, Pd Cl_2$], in goldgelben, in Wasser mit dunkelrother Farbe leicht löslichen, in absolutem Weingeist unlöslichen Nadeln. — *Salpetrigsaures Kali* bewirkt in nicht zu verdünnten Lösungen einen gelblichen, krystallinischen, bei längerem Stehen röthlich werdenden, in viel Wasser löslichen Niederschlag. — *Rhodankalium* fällt Palladiumlösungen nicht, auch nicht nach Zusatz von schwefliger Säure (Unterschied und bestes Trennungsmittel von Kupfer). Beim Behandeln mit *Soda* in der oberen Oxydationsflamme (S. 31) liefern alle Palladiumverbin-

dungen einen grauen Metallschwamm. Beim Zerreiben desselben im Achatmörser erhält man silberweisse, ductile Metallflitterchen.

b. Rhodiumoxyd, Rh_2O_3, — [Rh_2O_3]. Das **Rhodium** kommt in geringer Menge in den Platinerzen vor. Fast silberweisses, dehnbares, sehr schwer schmelzbares Metall oder — auf nassem Wege abgeschieden — graues Pulver. Das Rhodium löst sich in keiner Säure, selbst in Königswasser nur dann, wenn es mit Platin, Kupfer etc., nicht wenn es mit Gold oder Silber legirt ist. Schmelzendes Phosphorsäurehydrat und schmelzendes saures schwefelsaures Kali lösen es zu Oxydsalz auf. In Chlor erhitzt liefert es Chlorid. Das Rhodium bildet drei Oxydationsstufen: das Oxydul, RhO, — [RhO], das Oxyd, Rh_2O_3, — [Rh_2O_3] und das Hyperoxyd, RhO_2, — [RhO_2]. Das **Rhodiumoxyd** ist grau oder schwarz, es bildet ein gelbes und ein bräunlichschwarzes Hydrat, ist nicht in Säuren, wohl aber in den beim Metall genannten Schmelzmitteln löslich. Die Lösungen sind schön roth. *Schwefelwasserstoff* und *Schwefelammonium* fällen bei längerer Einwirkung, namentlich in der Wärme, braunes Schwefel-Rhodium, welches sich nicht im Schwefelammonium, wohl aber in Schwefelkalium, auch in kochender Salpetersäure löst. *Kalihydrat* in nicht zu grossem Ueberschusse zugesetzt, bewirkt in Oxydlösungen sogleich einen gelben Niederschlag von Oxydhydrat, $Rh_2O_3, 5HO$, — [$Rh_2O_3, 5H_2O$], der bei gewöhnlicher Temperatur im Kaliüberschuss löslich ist; beim Kochen der gelben Lösung schlägt sich schwarzbraunes $Rh_2O_3, 3HO$, — [$Rh_2O_3, 3H_2O$], nieder. — In den Lösungen des Chlorids entsteht durch Kalihydrat anfänglich keine Fällung, bei Zusatz von Alkohol aber scheidet sich bald schwarzes Oxydhydrat aus (Claus). *Ammon* bewirkt nach einiger Zeit einen gelben, in Salzsäure löslichen Niederschlag. *Zink* fällt schwarzes metallisches Rhodium. Beim Erhitzen mit *salpetrigsaurem Kali* wird Rhodiumchloridlösung gelb und scheidet ein orangegelbes, wenig in Wasser, aber leicht in Salzsäure lösliches Pulver ab, während ein anderer Theil des Rhodiums in ein gelbes, in Wasser lösliches, durch Alkohol fällbares Salz übergeht (Gibbs). Alle festen Rhodiumverbindungen liefern, in *Wasserstoff* oder auch am Platindraht mit *Soda* in der oberen Oxydationsflamme geglüht, Metall, welches durch seine Unlöslichkeit in Königswasser, seine Löslichkeit in schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali und das Verhalten dieser Lösung zu Kali gut charakterisirt ist.

c. Oxyde des Osmiums. Das **Osmium** kommt in den Platinerzen als Osmium-Iridium etc. selten vor. Schwarzes Pulver, oder grau metallglänzend, nicht schmelzbar. Sowohl das Metall als das **Oxydul**, OsO, — [OsO], Sesquioxyd, Os_2O_3, — [Os_2O_3] und Oxyd, OsO_2, — [OsO_2], oxydiren sich, an der Luft erhitzt, leicht und liefern sich verflüchtigende **Ueberosmiumsäure**, OsO_4, — [OsO_4], welche sich durch einen äusserst stechenden, unangenehmen, dem Chlor und Jod ähnlichen Geruch zu erkennen gibt (höchst charakteristisch). Bringt man ein wenig Osmium auf einem Streifchen Platinblech in eine *Gas-* oder *Weingeistflamme*, und zwar in halber Höhe der Flamme in den äusseren Mantel, so wird die Flamme im auffallendsten Grade leuchtend. Selbst geringe Spuren von Osmium lassen sich so in osmiumhaltigem Iridium entdecken, doch tritt die Erscheinung dann nur einen Augenblick ein; sie lässt sich aber wiederholen, wenn man die Probe erst in die Reductionsflamme, dann wieder in den äusseren Mantel bringt. *Salpetersäure*, namentlich rothe rauchende, sowie Königswasser lösen Osmium zu Ueberosmiumsäure. Erwärmen begünstigt, aber es verflüchtigt sich alsdann Ueberosmiumsäure. Sehr stark geglühtes Osmium löst sich nicht in

Säuren. Man schmelzt es mit Salpeter und destillirt die gelöste Schmelze mit Salpetersäure; die Ueberosmiumsäure findet sich im Destillat (charakteristische Reaction für alle Osmiumverbindungen). — Beim Erhitzen des Osmiums in trocknem und luftfreiem *Chlorgas* bildet sich, aber immer nur in geringer Menge, erst blauschwarzes Osmiumchlorür, Os Cl, — [$Os\,Cl_2$], dann flüchtigeres mennigrothes Chlorid, Os Cl_2, — [$Os\,Cl_4$], bei Anwendung feuchten Chlorgases entsteht ein grünes Gemenge von Chlorür mit Chlorid. Das Chlorür löst sich mit blauer, das Chlorid mit gelber, beide zusammen mit grüner Farbe, welche dann in Roth übergeht. Die Lösungen zersetzen sich bald, indem Ueberosmiumsäure, Salzsäure und ein Gemenge von Osmiumoxydul und Osmiumoxyd entsteht, welches sich als schwarzes Pulver ausscheidet. Beim Erhitzen eines Gemenges von Osmiumpulver oder von Schwefelosmium und Chlorkalium in Chlorgas entsteht Kaliumosmiumchlorid, etwas schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich. Aus der gelben Lösung fällt Weingeist das Salz als rothes Krystallpulver. Kalihydrat fällt beim Erhitzen schwarzes Oxydhydrat. Beim Zusammenschmelzen des Kaliumosmiumchlorids mit kohlensaurem Natron bildet sich schwarzgraues, in Wasser und Salzsäure unlösliches Osmiumoxyd. Das Kaliumosmiumsesquichlorid löst sich in Wasser sehr leicht. Die tief kirschrothe Lösung zersetzt sich leicht, namentlich in der Wärme, unter Abscheidung von schwarzem Oxychlorid. Kalihydrat fällt daraus braunröthliches Sesquioxydhydrat. Die wasserfreie Ueberosmiumsäure ist weiss, krystallinisch, bei gelindem Erwärmen schmelzbar, etwa bei 100° C. siedend. Die Dämpfe riechen unerträglich und reizen Nase und Augen aufs stärkste. Mit Wasser erhitzt schmilzt sie und löst sich langsam. Die Lösung ist farblos, reagirt nicht sauer, riecht stark, reizend, unangenehm. Concentrirte Kalilauge färbt die Lösung gelb; destillirt man, so geht der grösste Theil der Ueberosmiumsäure über (höchst charakteristisch), der Rest zerfällt in Sauerstoff und osmiumsaures Kali, K O, Os O_3, — [$K_2\,Os\,O_4$], und beim fortgesetzten Sieden in Ueberosmiumsäure, Osmiumoxydhydrat und Kalihydrat. — Die Ueberosmiumsäure entfärbt *Indigolösung*, scheidet aus *Jodkaliumlösung* Jod ab, verwandelt *Alkohol* in Aldehyd und Essigsäure. *Salpetrigsaures Kali* reducirt leicht zu osmiumsaurem Kali, welches sich in granatrothen Krystallen ausscheidet, — *Schwefelwasserstoff* färbt die wässerige Lösung der Ueberosmiumsäure schwarzbraun, bei Säurezusatz entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag von Schwefelosmium, der sich nicht in ätzenden und kohlensauren Alkalien, auch nicht in Schwefelammonium oder Schwefelalkalien löst. — *Schweflige Säure* in steigender Menge zugefügt, färbt gelb, rothbraun, grün, endlich indigblau. *Eisenvitriol* fällt schwarzes Oxyd, *Zinnchlorür* fällt braun, der Niederschlag löst sich in Salzsäure zu einer braunen Flüssigkeit, *Zink* und viele Metalle veranlassen bei Anwesenheit einer freien stärkeren Säure Ausscheidung metallischen Osmiums. — Beim Glühen im *Wasserstoffstrome* liefern alle Osmiumverbindungen metallisches Osmium, beim Glühen in der *Oxydationsflamme* dagegen flüchtige, am Geruch etc. erkennbare Ueberosmiumsäure.

d. **Oxyde des Rutheniums.** Das Ruthenium kommt in geringer Menge in den Platinerzen vor. Sprödes, grauweisses, überaus schwer schmelzbares Metall, als Pulver grauschwarz, wird von Königswasser kaum, von schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht angegriffen. Es verbindet sich mit Sauerstoff zu Rutheniumoxydul, Ru O, — [$Ru\,O$], — Sesquioxyd, $Ru_2\,O_3$, — [$Ru_2\,O_3$], — Oxyd, Ru O_2, — [$Ru\,O_2$], — Rutheniumsäure, Ru O_3, — [$Ru\,O_3$] und Ueberrutheniumsäure, Ru O_4, — [$Ru\,O_4$].

Beim Glühen des pulverigen Metalls an der Luft bildet sich schwarzes, in Säuren unlösliches **Sesquioxyd**, beim Glühen des mit Chlorkalium gemengten Metalles im Chlorstrom **Kalium-Rutheniumsesquichlorid**, welches sich in Wasser mit orangegelber Farbe löst. Aus der Lösung scheidet sich, allmählich beim Stehen, sogleich beim Erhitzen, ein schwarzer voluminöser, lange suspendirt bleibender, sehr stark tingirender Niederschlag ab (empfindliche Reaction). — *Kalilauge*, *Natronlauge* wie *Ammon* scheiden schwarzbraunes Sesquioxydhydrat ab, im Ueberschuss der fixen Alkalien nicht, im Ueberschuss des Ammons mit grünlichbrauner Farbe, in Salzsäure zu orangefarbiger Flüssigkeit löslich. — *Schwefelwasserstoff* fällt erst nach einiger Zeit einen hellen Niederschlag, wohl ein Gemenge von schwarzem Schwefelruthenium mit Schwefel. Der Niederschlag wird allmählich dunkler, während sich die Flüssigkeit tief blau färbt. — *Schwefelammonium* fällt braunschwarz, der Niederschlag löst sich kaum im Ueberschuss des Fällungsmittels. — *Zink* färbt erst indigblau, später scheidet sich metallisches Ruthenium ab. — *Rhodankalium* erzeugt (bei Abwesenheit anderer Metalle der Platinerze) nach einiger Zeit eine rothe, allmählich purpurrothe, beim Erhitzen schön violette Färbung (sehr charakteristisch). — Versetzt man die mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemachte Lösung mit *salpetrigsaurem Kali*, erhitzt zum Sieden, lässt erkalten und fügt ganz wenig farbloses Schwefelammonium zu, so färbt sich die Flüssigkeit (auch bei Gegenwart von anderen, in den Platinerzen vorkommenden Metallen) schön carmoisinroth, später braun. Mehr Schwefelammonium bewirkt braunen Niederschlag. — Setzt man zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von *unterschwefligsaurem Natron* einige Tropfen Rutheniumsesquichlorid-Lösung, so nimmt die Flüssigkeit intensiv purpurrothe Färbung an.

Das **Rutheniumoxyd** ist ein schwarzblaues, in Säuren unlösliches, in schmelzendem Kalihydrat mit brauner Farbe lösliches Pulver. Sein Hydrat ist dunkelockerfarben, in Säuren zu hellgelben Flüssigkeiten löslich. — Beim Schmelzen von metallischem Ruthenium mit Kalihydrat und Salpeter oder chlorsaurem Kali entsteht **rutheniumsaures Kali**, welches sich in Wasser zu einer orangegelben Flüssigkeit löst. Sie färbt organische Körper schwarz. Säuren oder Weingeist fällen daraus Sesquioxydhydrat. Die **Ueberrutheniumsäure** stellt eine gelbe, krystallinische, schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstende Masse dar. Sie schmilzt leicht, siedet etwas über 100° C. Das goldgelbe Gas riecht ähnlich der salpetrigen Säure. Die Ueberrutheniumsäure löst sich in Wasser schwer und langsam, beim Erhitzen mit *Salzsäure* bildet sich unter Chlorentwickelung Rutheniumsesquichlorid, *schweflige Säure* färbt erst purpurroth, dann violettblau, *Schwefelwasserstoff* fällt — unter vorübergehender Rothfärbung der Flüssigkeit — schwarzes Oxysulfid.

§. 125.

Sechste Gruppe.

Häufiger vorkommende Oxyde: **Goldoxyd**, **Platinoxyd**, **Zinnoxydul**, **Zinnoxyd**, **Antimonoxyd**, **arsenige** und **Arsensäure**.

Seltener vorkommende Oxyde: Oxyde des **Iridiums**, **Molybdäns**, **Wolframs**, **Tellurs**, **Selens**.

Die höheren Oxyde der zur sechsten Gruppe gerechneten Elemente sind alle mehr oder weniger ausgesprochene Säuren; wir handeln sie aber hier ab, weil sie von den niederen Sauerstoffstufen derselben Elemente, denen sie in ihrem Verhalten zu Schwefelwasserstoff ganz nahe stehen, nicht wohl getrennt werden können.

Eigenschaften der Gruppe. Die den genannten Oxyden entsprechenden Schwefelungsstufen sind in verdünnten Säuren unlöslich. Mit alkalischen Schwefelmetallen verbinden sie sich, geradezu oder unter Aufnahme von Schwefel, zu löslichen Sulfosalzen, in welchen sie die Rolle der Sulfosäuren spielen. Es werden daher oben genannte Oxyde, wie die der fünften Gruppe, durch Schwefelwasserstoff aus angesäuerten Lösungen vollständig gefällt. Die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unterscheiden sich aber von denen der fünften Gruppe dadurch, dass sie sich in Schwefelammonium, Schwefelkalium u. s. w. lösen und durch Zusatz von Säuren aus diesen Lösungen wieder gefällt werden.

Wir bringen zur Erleichterung der Uebersicht die häufiger vorkommenden Oxyde dieser Gruppe in zwei Abtheilungen und unterscheiden:

1. Oxyde edler Metalle: Goldoxyd und Platinoxyd. Dieselben zerfallen beim Glühen in Metall und Sauerstoff, die ihnen entsprechenden Chloride in Metall und Chlor. Die aus heissen Lösungen durch Schwefelwasserstoff abgeschiedenen Niederschläge lösen sich nicht in kochender Salzsäure und nicht oder kaum in kochender Salpetersäure. Die Schwefelmetalle, im Chlorstrome oder mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. salpetersaurem Ammon geglüht, hinterlassen regulinische Metalle.

2. Oxyde, beziehungsweise Säuren, unedler Metalle: Die angeführten Sauerstoffverbindungen des Antimons, Zinns und Arsens. Dieselben zerfallen beim Glühen nicht in Metall und Sauerstoff, die Chlorverbindungen der Metalle sind in der Hitze flüchtig. Die Schwefelverbindungen lösen sich in kochender Salzsäure (mit Ausnahme der Schwefelverbindungen des Arsens) und werden durch kochende Salpetersäure gelöst oder zersetzt. Die Schwefelmetalle, im Chlorstrome oder mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium mit 1 Thl. salpetersaurem Ammon geglüht, verflüchtigen sich vollständig.

Erste Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 126.

a. Goldoxyd, AuO_3, — [Au_2O_3].

1. Das metallische Gold ist gelb, sehr glänzend, ziemlich weich, äusserst dehnbar; das in Pulverform gefällte ist braun und matt. Das

Gold schmilzt schwierig, oxydirt sich beim Glühen an der Luft nicht, löst sich nicht in Salzsäure, in Salpetersäure und in Schwefelsäure, etwas in heisser, concentrirte Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure, leicht in Chlor enthaltenden oder Chlor entwickelnden Flüssigkeiten, z. B. Königswasser. Die Lösungen enthalten Goldchlorid. Auch freies Brom oder Jod enthaltende Flüssigkeiten lösen Gold. Schmelzender saures schwefelsaures Kali greift es nicht an, Alkalihydrate sowie salpetersaure Alkalien aber oxydiren es in Schmelzhitze.

2. Das Goldoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat ein ockerbraunes oder auch schwarzbraunes Pulver. Beide werden durch Licht und beim Erhitzen reducirt, von Salzsäure leicht, von verdünnten Sauerstoffsäuren hingegen nicht gelöst. Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure lösen ein wenig Goldoxydhydrat. Wasser scheidet es aus den Lösungen wieder ab. Das Goldoxydul, AuO, — [$Au_2 O$], ist violettschwarz, zerfällt beim Erhitzen in Gold und Sauerstoff.

3. Sauerstoffsalze des Goldes sind so gut wie nicht bekannt. Das Goldchlorid, $AuCl_3$, — [$Au\,Cl_3$], ist roth bis braunroth, verliert bei 150° bis 200°C. Chlor und hinterlässt gelbweisses Chlorür, AuCl, — [*Au Cl*], welches, stärker erhitzt, in Chlor und Gold, beim Behandeln mit Wasser in Gold und Goldchlorid zerfällt. — Die Goldchloridlösung ist concentrirt braunroth, verdünnter rothgelb, sie zeigt gelbe Färbung bis zu grosser Verdünnung. Die Goldchloridlösung röthet Lackmus. Das Wasserstoffgoldchlorid, $AuCl_3, HCl + 6aq.$, — [$Au\,Cl_3, H\,Cl + 3\,aq.$], krystallisirt in hellgelben Krystallen, welche mit Wasser eine hochgelbe Lösung, die sogenannte saure Goldchloridlösung, liefern.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus einer neutralen oder sauren Goldchloridlösung alles Gold aus. Die braunschwarzen Niederschläge sind stets, mag heiss oder kalt, verdünnt oder concentrirt gefällt werden, Gemenge von Schwefelgold mit metallischem Gold oder mit Schwefel (v. Schrötter und Priwoznik). Sie lösen sich nicht in Salzsäure oder Salpetersäure, auch nicht beim Erhitzen, wohl aber in Königswasser. Sie lösen sich in farblosem wie gelbem Schwefelammonium, namentlich beim Erwärmen, leichter noch in Schwefelnatrium oder Schwefelkalium, zuweilen mit Hinterlassung von schwarzem Goldpulver. Sie hinterlassen, im Chlorstrome oder mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. salpetersaurem Ammon geglüht, metallisches Gold.

5. *Schwefelammonium* fällt braunschwarzes Schwefelgold, AuS_2, — [$Au_2\,S_2$]. Ein Ueberschuss des Fällungsmittels löst den Niederschlag wieder auf, namentlich beim Erwärmen.

6. *Ammon* bewirkt, jedoch nur in concentrirten Lösungen, röthlichgelbe Niederschläge von Goldoxydammoniak (Knallgold). Je saurer die Lösung ist, und je mehr überschüssiges Ammon zugesetzt wird, um so mehr Gold bleibt gelöst.

7. *Zinnchlorid* enthaltendes *Zinnchlorür* (durch Vermischen von Zinnchlorürlösung mit ein wenig Chlorwasser leicht zu erhalten) erzeugt auch in höchst verdünnten Goldlösungen einen purpurrothen, zuweilen mehr violetten oder ins Braunrothe neigenden Niederschlag oder eine solche Färbung von sogenanntem Goldpurpur, einer Verbindung, deren Zusammensetzung noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellt ist. Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich.

8. *Eisenoxydulsalze* reduciren das Goldchlorid in seinen Lösungen und scheiden metallisches Gold in Gestalt eines höchst feinen, braunen Pulvers daraus ab. Die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, erscheint bei durchfallendem Lichte schwärzlichblau. Der getrocknete Niederschlag, mit einer Messerklinge gedrückt, zeigt Metallglanz.

9. *Salpetrigsaures Kali* bewirkt auch in stark verdünnten Goldlösungen nach kurzer Zeit eine Fällung von metallischem Gold. Bei sehr starker Verdünnung erscheint die Flüssigkeit anfangs nur blau gefärbt.

10. Fügt man zu einer Goldchloridlösung Kalihydrat oder Natronhydrat im Ueberschuss, so bleibt sie klar, bei Zusatz von *Gerbsäure* scheidet sich metallisches Gold ab. Erwärmen begünstigt die Ausscheidung.

11. Im *Kohlenstäbchen* (S. 33) werden alle Goldverbindungen reducirt. Beim Zerreiben erhält man goldglänzende Flitterchen, welche sich nicht in Salpetersäure, aber leicht in Königswasser lösen.

§. 127.

b. Platinoxyd, PtO_2, — [$Pt\,O_2$].

1. Das metallische Platin ist in compactem Zustande hellstahlgrau, sehr glänzend, ziemlich hart, sehr dehnbar, sehr schwer schmelzbar, oxydirt sich nicht beim Glühen an der Luft. Platinschwamm ist mattgrau, gefälltes Platin (Platinmohr) schwarz und feinpulverig. — Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure lösen Platin nicht, Königswasser dagegen löst es, namentlich beim Erwärmen. Die Lösung enthält — bei Salzsäureüberschuss — Wasserstoffplatinchlorid. — Schmelzendes saures schwefelsaures Kali greift Platin nicht an, salpetersaure Alkalien oxydiren es in Glühhitze, ebenso Alkalihydrate bei Luftzutritt.

2. Das Platinoxyd ist ein schwarzbraunes, sein Hydrat, PtO_2, $2\,HO$, — [$Pt(OH)_4$], ein rothbraunes Pulver. Beide werden beim Erhitzen reducirt. Das Hydrat löst sich leicht in verdünnten Säuren und in Natronlauge. Das Platinoxydul, PtO, — [$Pt\,O$], ist dunkelviolett, sein Hydrat schwarz, beide hinterlassen beim Glühen Metall.

3. Die Platinoxydsalze werden beim Glühen zerlegt. Sie haben eine gelbe oder braune Farbe. Das Platinchlorid, $PtCl_2 + 5$ aq., — [$Pt\,Cl_4$

+ 5 *aq.*], stellt rothe, das Wasserstoff-Platinchlorid, $PtCl_2, HCl$ + 6 aq., — [$PtCl_4, 2HCl$ + 6 *aq.*], braunrothe Krystalle dar. Was man gewöhnlich Platinchloridlösung nennt, ist die Lösung des Wasserstoff-Platinchlorids. Dieselbe reagirt sauer. Platinchlorid wie Wasserstoff-Platinchlorid gehen bei schwacher Glühhitze in Platinchlorür, Pt Cl, — [$PtCl_2$], bei stärkerer in Platin über. Eine Platinchlorür enthaltende Platinchloridlösung ist tief dunkelbraun.

4. *Schwefelwasserstoff* färbt saure oder neutrale Lösungen allmählich braun, bei längerer Einwirkung schlägt sich schwarzbraunes Schwefelplatin, PtS_2, — [PtS_2], nieder, aber auch bei ziemlich langer Einwirkung ist die Fällung nicht vollständig. Erhitzt man die schwefelwasserstoffhaltige Lösung, so entsteht der Niederschlag sogleich. Alkalische Schwefelmetalle, namentlich höher geschwefelte, lösen ihn, wenn sie in grossem Ueberschuss angewendet werden und in der Wärme einwirken, aber immer nur schwer vollständig. Heisse Salpetersäure löst das kalt gefällte Schwefelplatin leicht, das heiss gefällte kaum, Salzsäure löst, auch beim Erhitzen, Schwefelplatin nicht. In Königswasser löst sich dasselbe leicht. Im Chlorstrome oder mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. salpetersaurem Ammon geglüht, hinterlässt es metallisches Platin.

5. *Schwefelammonium* fällt ebenfalls schwarzbraunes Schwefelplatin. Von einem grossen Ueberschuss des Fällungsmittels wird es, namentlich wenn dieses Mehrfach-Schwefelammonium enthält, langsam und schwierig, beim Erwärmen etwas leichter, aber nur schwer ganz vollständig gelöst. Säuren fällen es aus der rothbraunen Lösung unverändert.

6. *Chlorkalium* und *Chlorammonium* (und somit natürlich auch Kali und Ammon bei Gegenwart von Salzsäure) bewirken in nicht allzu verdünnten Lösungen von Platinchlorid gelbe, krystallinische Niederschläge von Kalium- und Ammoniumplatinchlorid. Aus verdünnten Lösungen erhält man die Niederschläge, wenn man die mit den Fällungsmitteln versetzte Lösung im Wasserbade verdampft und den Rückstand mit wenig Wasser oder mit schwachem Weingeist behandelt. Die Niederschläge lösen sich in Säuren etwas leichter als in Wasser; in concentrirter Kali- oder Natronlauge lösen sie sich beim Erhitzen. — Das Ammoniumplatinchlorid hinterlässt beim Glühen Platinschwamm, das Kaliumplatinchlorid Platin und Chlorkalium. Die Zersetzung des letzteren ist nur dann ganz vollständig, wenn das Glühen im Wasserstoffstrome oder unter Zusatz von etwas Oxalsäure stattfindet.

7. *Zinnchlorür* bewirkt in Lösungen, welche viel freie Salzsäure enthalten, in Folge einer Reduction des Platinchlorids zu Chlorür eine intensive dunkelrothe bis braunrothe Färbung der Flüssigkeit, aber keinen Niederschlag.

8. *Eisenvitriol* fällt Platinchloridlösung nicht, wenn man nicht ehr lange Zeit hindurch kocht, in welchem Falle das Chlorid endlich nter Ausscheidung von Platin reducirt wird. Versetzt man aber die latinchloridlösung nach dem Zusatze des Eisenvitriols mit Natronauge, dann mit Salzsäure, so scheidet sich Platinmohr aus.

9. Versetzt man eine Wasserstoffplatinchloridlösung mit *Jodalium* im Ueberschuss, so erhält man eine sehr charakteristische, tief unkelrothe, oder — bei sehr verdünnten Lösungen — eine rosarothe ärbung.

10. Glüht man am Oehr eines feinen Platindrahtes eine Platinerbindung mit Soda in der oberen *Oxydationsflamme*, so erhält man ine graue schwammige Masse, welche beim Zerreiben im Achatmörser ilberweisse, ductile Metallflitter liefert, die in Salzsäure wie in Saletersäure unlöslich, in Königswasser aber löslich sind.

---

§. 128.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Reactionen des Goldes nd Platins gestatten, wenigstens theilweise, sowohl eine Erkennung ieser Metalle bei Gegenwart vieler anderer Oxyde, als auch namentch dann, wenn Platin und Gold sich in einer Lösung befinden. Im tzteren Falle verdampft man am besten die Lösung mit Salmiak bei elinder Wärme zur Trockne und behandelt den Rückstand mit chwachem Weingeist, um das Platin im Niederschlage, das Gold in ösung zu bekommen. Ersterer liefert beim Glühen Platin, aus letzerer kann nach Verdunstung des Weingeistes das Gold durch Eisenitriol gefällt werden. — Man kann auch aus der salzsauren Lösung st das Gold mit Eisenchlorür, dann aus dem erhitzten Filtrat das latin mit Schwefelwasserstoff fällen.

Zweite Abtheilung.

Besondere Reactionen.

§. 129.

a. Zinnoxydul, SnO, — [*Sn O*].

1. Das metallische Zinn ist hell grauweiss, stark glänzend, eich, dehnbar, knistert beim Biegen, schmilzt bei 228,5° C., siedet in r Weissglühhitze, oxydirt sich, an der Luft erhitzt, aber nur bei langm Erhitzen vollständig, zu weissem Oxyd, beschlägt, auf der Kohle

vor dem Löthrohr erhitzt, dieselbe weiss. Concentrirte Salzsäure löst das Zinn unter Wasserstoffentwickelung zu Chlorür, Königswasser je nach Umständen zu Chlorür und Chlorid, oder nur zu Chlorid. Verdünnte Schwefelsäure löst es schwierig, concentrirte verwandelt es, wenn sie im Ueberschuss einwirkt, beim Erhitzen in schwefelsaures Oxyd. Mässig verdünnte Salpetersäure oxydirt es, namentlich beim Erwärmen, leicht, das gebildete weisse Oxyd, Metazinnsäurehydrat, $SnO_2, 2HO$, — [$Sn(OH)_4$], löst sich nicht in der überschüssigen Säure.

2. Das Zinnoxydul ist ein schwarzes oder grauschwarzes Pulver, sein Hydrat ist weiss. Mit Cyankalium geschmolzen wird es reducirt. In Salzsäure ist es leicht löslich. Salpetersäure verwandelt es in im Ueberschusse der Säure unlösliches Metazinnsäurehydrat.

3. Die Zinnoxydulsalze sind farblos, die flüchtige Säuren enthaltenden werden beim Glühen zerlegt und hinterlassen bei Luftzutritt Zinnoxyd. Die in Wasser löslichen röthen im neutralen Zustande Lackmus; die in Wasser unlöslichen lösen sich, wenn sie nicht geglüht worden sind, in Salzsäure. Die Zinnoxydulsalze ziehen begierig Sauerstoff aus der Luft an und gehen theilweise oder ganz in Oxydsalze über. Auch das Zinnchlorür absorbirt im krystallisirten wie im gelösten Zustande Sauerstoff, es bildet sich unlösliches Zinnoxydul-Zinnchlorür und Zinnchlorid; daher wird die Lösung des Zinnchlorürs bald trübe, wenn das Glas oft geöffnet wird und wenig freie Säure vorhanden ist, — daher löst sich nur ganz frisch bereitetes Zinnchlorür klar in luftfreiem Wasser, während sich aufbewahrte Zinnchlorürkrystalle nur in salzsäurehaltigem Wasser klar lösen lassen.

4. *Schwefelwasserstoff* fällt aus neutralen und sauren, nicht aber, oder wenigstens nicht vollständig, aus alkalischen Lösungen dunkelbraunes wasserhaltiges Zinnsulfür, SnS, — [SnS]. Eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. Das Zinnsulfür löst sich in Einfach-Schwefelammonium nicht oder kaum, in gelbem, höher geschwefeltem leicht. Aus dieser Lösung fällen Säuren gelbes Sulfid, gemengt mit Schwefel. Das Zinnsulfür löst sich auch in Kali- und Natronlauge, Säuren fällen aus diesen Lösungen braunes Sulfür. Kochende Salzsäure löst es unter Schwefelwasserstoff-Entwickelung; kochende Salpetersäure verwandelt es in unlösliches Metazinnsäurehydrat. Im Chlorstrome oder mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. salpetersaurem Ammon geglüht, verflüchtigt sich das Zinnsulfür unter Zersetzung vollständig. Nimmt man letztere Operation in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre vor, so findet sich das Zinn als Chlorid in dem Sublimat.

5. *Schwefelammonium* bewirkt denselben Niederschlag von wasserhaltigem Zinnsulfür.

6. *Kalihydrat*, *Natronhydrat*, *Ammon* sowie *kohlensaure Alkalien* fällen weisses voluminöses Zinnoxydulhydrat, SnO, HO, — [$Sn(OH)_2$], welches von überschüssiger Kali- oder Natronlauge leicht

ifgenommen wird, im Uebermaasse der anderen Fällungsmittel aber nlöslich ist. Dampft man die alkalische Lösung rasch ein, so entsteht slöst bleibendes Zinnoxyd-Kali, während metallisches Zinn niederfällt; impft man dagegen langsam ein, so scheidet sich krystallinisches asserfreies Oxydul ab.

7. *Goldchlorid* bewirkt in Zinnchlorür- oder mit Salzsäure verischten Zinnoxydulsalzlösungen, je nachdem dieselben mehr oder eniger frei von Zinnchlorid oder mehr oder minder concentrirt sind, nen braunen, rothbraunen oder auch purpurrothen Niederschlag ergl. §. 126. 7), in sehr verdünnten Lösungen entsteht nur eine mehr ler minder braune oder rothe Färbung.

8. Wird Zinnchlorür- oder mit Salzsäure vermischte Zinnoxydulisung zu überschüssiger *Quecksilberchloridsolution* gesetzt, so entsteht, idem das Zinnsalz dem Quecksilberchlorid die Hälfte seines Chlors itzieht, ein weisser Niederschlag von Quecksilberchlorür.

9. Bringt man eine Zinnoxydul oder Zinnchlorür und Salzsäure entaltende Flüssigkeit mit einer Mischung von *Ferridcyankalium* und *Eisenchlorid* zusammen, so scheidet sich, durch Reduction des Eisenrridcyanids, $Fe_2 Cfdy$, — [$Fe_2 (Fe_2 C_{12} N_{12})$], zu Eisenferrocyanid, $Fe_4 Cfy_3$, — [$Fe_4 (Fe C_6 N_6)_3$], sogleich ein Niederschlag von Berlinerlau ab: $Fe_4 Cfy_4$ *) $+ 2 HCl + 2 SnCl = Fe_4 Cfy_3 + H_2 Cfy + 2 SnCl_2$, — [$Fe_2 (Fe_2 C_{12} N_{12}) + 4 HCl + 2 SnCl_2 = Fe_4 (Fe C_6 N_6)_3 + H_4 Fe C_6 N_6$ $+ 2 SnCl_4$]. Diese Reaction ist äusserst empfindlich, aber nur dann itscheidend, wenn sonstige reducirende Substanzen nicht zugegen sind.

10. *Zink* fällt aus den mit Salzsäure versetzten Auflösungen der innoxydulsalze metallisches Zinn in Form grauer Blättchen oder hwammartig; nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, färbt sich dieses nicht schwarz.

11. Werden Zinnoxydulverbindungen mit *Soda* und etwas *Borax* er besser mit einem Gemenge von gleichen Theilen *Soda* und *Cyankalium* gemengt und im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* sgesetzt, so erhält man dehnbare Körnchen von metallischem nn. Man erkennt dieselben am besten, wenn man die Probe nebst n umgebenden Kohlentheilen in einem Mörserchen mit Wasser hef- drückend reibt und die Kohle alsdann abschlämmt. Bei starkem hitzen der Zinnkörnchen beschlägt sich die Kohle mit weissem yd. — Auch im Kohlenstäbchen (S. 33) gelingt die Reduction trefflich.

12. Bringt man zu einer durch Kupferoxyd schwach bläulich färbten Boraxperle eine Spur einer Zinnverbindung und erhitzt die rle im *unteren Reductionsraume* der nicht leuchtenden Gasflamme . 31), so färbt sich die Perle in Folge der Reduction des Kupferyds zu Kupferoxydul rothbraun bis rubinroth (vergl. §. 120. 14). ine Mitwirkung einer Zinnverbindung findet diese Reduction nicht

*) $2 (Fe_2 Cfdy) = Fe_4 Cfy_4$, denn $Cfdy = C_{12} N_6 Fe_2 = 2 Cfy$.

statt. Die Löthrohrflamme kann die Gaslampenflamme nicht ersetzen, da in jener das Kupferoxyd auch ohne Zinn zu Oxydul reducirt werden kann.

§. 130.

b. Zinnoxyd, SnO_2, — [$Sn\,O_2$].

1. Das Zinnoxyd ist ein weisses bis strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend braun werdendes Pulver. Mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt oder mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, liefert es Verbindungen, aus welchen Wasser alles Zinnoxyd abscheidet. Andere Säuren greifen Zinnoxyd nicht an, mit Chlorammonium erhitzt, verflüchtigt sich das Zinn als Chlorid. — Das Zinnoxyd bildet mit Säuren, Basen und Wasser zwei verschiedene Reihen von Verbindungen: Zinnoxyd- oder Zinnsäure-Verbindungen und Metazinnsäureverbindungen; den Verbindungen mit Säuren entsprechen die Chloride, das Zinnchlorid und Metazinnchlorid. — Das aus Zinnchloridlösung durch Alkalien gefällte Hydrat löst sich in Salzsäure leicht, das durch Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn dargestellte — das Metazinnsäurehydrat — nicht. Kocht man aber letzteres damit eine kurze Zeit, so bildet sich (in Salzsäure wenig lösliches) Metazinnchlorid, giesst man nun den Ueberschuss der Salzsäure ab und fügt Wasser zu, so entsteht eine meist etwas opalisirende Lösung des Metazinnchlorids.

2. Die Zinnoxydsalze sind farblos. Die Lösungen der neutralen Salze röthen Lackmus. Die flüchtige Säuren enthaltenden Salze werden beim Glühen leicht zersetzt. Das wasserfreie Zinnchlorid ist eine an der Luft stark rauchende, flüchtige Flüssigkeit. Es löst sich in kaltem Wasser zu Zinnchloridlösung. Diese wird weder durch concentrirte Salzsäure, noch — wenn sie nicht sehr verdünnt ist — durch Schwefelsäure gefällt und bei Zusatz von Zinnchlorür nicht gelb, während die wässerige Lösung des Metazinnchlorids durch concentrirte Salzsäure wie durch Schwefelsäure gefällt und durch Zinnchlorür gelb gefärbt wird. Die verdünnten Lösungen beider Chloride, besonders schnell die des Metazinnchlorids, werden beim Kochen gefällt.

3. Beim Schmelzen des Zinnoxyds wie des Zinnoxyd- oder Metazinnsäure-Hydrates mit Alkalihydraten entstehen in Wasser lösliche Zinnoxyd-Alkalien, aus deren Lösungen Säuren, selbst Kohlensäure, Zinnoxydhydrat abscheiden. Beim Schmelzen mit kohlensauren Alkalien geht nur ein Theil des Zinnoxyds in Zinnoxyd-Alkali über.

4. *Schwefelwasserstoff*, im Ueberschuss einwirkend, bewirkt in concentrirteren, freie Salzsäure enthaltenden Zinnchloridlösungen einen hellgelben und so bleibenden Niederschlag von Zinnoxydhydrat enthaltendem wasserhaltigem Zinnsulfid, SnS_2, — [$Sn\,S_2$], in schwächeren

oder weniger sauren Lösungen entsteht der Niederschlag nicht immer sogleich und wird allmählich intensiver gelb. In sehr verdünnten, freie Säure nicht enthaltenden Lösungen ist der nach einiger Zeit entstehende Niederschlag anfangs weiss, später gelb. Erwärmen begünstigt die Fällungen. — Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen, auch eine sehr grosse Menge freier Salzsäure kann die Fällung verhindern. Die Niederschläge lösen sich etwas schwer in reinem, fast nicht in kohlensaurem Ammon, nicht in saurem schwefligsaurem Kali, leicht in Kali- oder Natronlauge, in alkalischen Schwefelmetallen, in concentrirter kochender Salzsäure sowie in Königswasser. — Der in Metazinnchloridlösungen durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag, Metazinnsäurehydrat enthaltendes wasserhaltiges Zinnsulfid, wird bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit mehr oder weniger braun. Ueberschüssige Natronlauge löst daraus Zinnsulfid, metazinnsaures Natron ungelöst zurücklassend (Barfoed). Concentrirte Salpetersäure verwandelt sämmtliche durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschläge in Metazinnsäurehydrat. Mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. salpetersaurem Ammon erhitzt, verhalten sich die Niederschläge wie Zinnsulfür (§. 129. 4). — Beim Verpuffen derselben mit salpetersaurem und kohlensaurem Natron erhält man schwefelsaures Natron, Zinnoxyd und etwas Zinnoxydnatron. — Kocht man die Lösung der Niederschläge in Kalilauge oder Natronlauge mit den Oxyden des Wismuths oder Kupfers, so bilden sich Schwefelverbindungen dieser Metalle und in Lösung bleibendes Zinnoxydalkali.

5. *Schwefelammonium* fällt gelbes wasserhaltiges Zinnsulfid, welches sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht löst. Säuren scheiden aus dieser Lösung das Zinnsulfid wieder unverändert ab.

6. *Kali-* und *Natronlauge* bewirken in Zinnchloridlösung weisse Niederschläge von Zinnoxydhydrat, welche sich im Ueberschuss der Fällungsmittel leicht lösen. Aus Metazinnchloridlösung fällt Kalilauge Metazinnsäurehydrat, welches sich in einem mässigen Ueberschuss des Fällungsmittels löst. Bei grösserem Ueberschuss scheidet sich in Kalilauge schwer lösliches, in Wasser aber wieder lösliches metazinnsaures Kali aus. Natronlauge fällt aus Metazinnchloridlösung weisses metazinnsaures Natron, welches sich im Ueberschuss der Natronlauge nicht löst.

7. *Kohlensaures Kali* fällt Zinnchloridlösung weiss. Der Niederschlag, kalihaltiges Zinnoxydhydrat, löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels, scheidet sich aber beim Stehen wieder aus. Der durch *kohlensaures Natron* entstehende Niederschlag löst sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels. — Die weissen Niederschläge, welche kohlensaure Alkalien in Metazinnchloridlösungen bewirken, lösen sich nicht oder kaum im Ueberschuss der Fällungsmittel.

8. Im Ueberschuss zugesetztes *schwefelsaures Natron* oder *salpetersaures Ammon* (wie überhaupt die meisten neutralen Salze der

Alkalien) fällen aus Zinnoxydlösungen beider Art, **sofern sie nicht zu sauer sind**, alles Zinn als **Oxyd- oder Metazinnsäurehydrat**. Erhitzen begünstigt die Fällung: $SnCl_2 + 4NaO, SO_3 + 4HO = SnO_2, 2HO + 2NaCl + 2(NaO, HO, 2SO_3)$, — $[SnCl_4 + 4Na_2SO_4 + 4H_2O = Sn(OH)_4 + 4NaCl + 4NaHSO_4]$.

9. *Metallisches Zink* fällt aus Zinnchloridlösung bei Gegenwart von freier Salzsäure metallisches **Zinn** in Gestalt grauer Blättchen oder als schwammartige Masse. Nimmt man den Versuch in einem Platinschälchen vor, so färbt sich dieses nicht schwarz (Unterschied von Antimon).

10. Kocht man Zinnchloridlösung längere Zeit mit *metallischem Kupfer*, so wird das Zinnchlorid zu Zinnchlorür reducirt und die Lösung fällt dann aus Quecksilberchlorid Quecksilberchlorür. (**Pattison Muir**).

11. Vor dem *Löthrohr* oder in der *Gasflamme* verhalten sich die Zinnoxydverbindungen wie die des Zinnoxyduls (vergl. §. 129. 11 u. 12). — Auch beim Schmelzen mit Cyankalium in einer Glasröhre oder einem Tiegel wird Zinnoxyd leicht reducirt.

§. 131.

c. Antimonoxyd, SbO_3, — $[Sb_2O_3]$.

1. Das **metallische Antimon** ist bläulich-zinnweiss, glänzend, hart, spröde, bei 430° C. schmelzbar, in sehr hoher Temperatur flüchtig. Erhitzt man es auf Kohle vor dem Löthrohr, so stösst es einen dicken, weissen, die Kohle beschlagenden Rauch von Antimonoxyd aus; diese Erscheinung dauert noch eine Weile fort, auch wenn man die Probe aus der Flamme genommen hat; sie wird besonders deutlich, wenn man mit dem Löthrohr einen Luftstrom auf die Probe richtet. — Hält man dagegen diese ruhig, so dass der Rauch gerade aufsteigt, so umgibt sich das Metallkorn mit einem Netze von spiessigen, glänzenden Antimonoxydkrystallen. Salpetersäure oxydirt das Antimon leicht, verdünnte verwandelt es fast ganz in Oxyd, bei Einwirkung concentrirterer bildet sich mehr und mehr Antimonsäure, siedende concentrirte oxydirt fast vollständig zu Antimonsäure. Beide Oxydationsstufen sind in Salpetersäure nicht ganz unlöslich, es finden sich daher in der vom Niederschlage abfiltrirten sauren Flüssigkeit stets Spuren von Antimon. Salzsäure, selbst kochende, greift das Antimon nicht an, Königswasser löst es leicht. Die Lösung enthält, je nach der Dauer der Einwirkung und der Concentration, Chlorür, $SbCl_3$, — $[SbCl_3]$, oder Chlorid, $SbCl_5$, — $[SbCl_5]$.

2. Das **Antimonoxyd** stellt je nach seiner Darstellungsweise entweder weisse, glänzende, nadelförmige Krystalle oder ein weisses Pulver dar. Es schmilzt bei abgehaltener Luft in gelinder Glühhitze und verflüchtigt sich ohne Zersetzung in höherer Temperatur. Es ist

ı Wasser unlöslich, von Salzsäure und Weinsteinsäure wird es leicht, on Salpetersäure kaum merklich gelöst. Kocht man es mit (chlor'eier) Salzsäure und (von Jodsäure freiem) Jodkalium, so erfolgt keine odausscheidung (Bunsen). Mit Cyankalium geschmolzen, wird das ntimonoxyd leicht reducirt.

3. Die Antimonsäure, SbO_5, — [$Sb_2 O_5$], ist blassgelb, die ydrate (Antimonsäure- und Metantimonsäurehydrat) sind weiss. Jene nd diese röthen feuchtes Lackmuspapier, lösen sich in Wasser kaum, ı Salpetersäure fast nicht, in erhitzter concentrirter Salzsäure ziemch leicht zu einer Antimonchlorid, $SbCl_5$, — [$Sb Cl_5$], enthaltenden, ei Wasserzusatz sich trübenden Lösung. Beim Kochen der Antimoniure mit Salzsäure und Jodkalium erfolgt Ausscheidung von Jod, welıes sich in der vorhandenen Jodwasserstoffsäure mit brauner Farbe ist (Bunsen). — Beim Glühen gibt die Antimonsäure Sauerstoff b und geht in unschmelzbares antimonsaures Antimonoxyd, bO_3, SbO_5, — [$Sb_2 O_4$], über. Von den antimonsauren und metantiıonsauren Salzen sind fast nur die Kalisalze in Wasser löslich, Säuren illen aus den Lösungen die entsprechenden Hydrate, Chlornatrium fällt us der Lösung des sauren metantimonsauren Kalis saures metantimonıures Natron (§. 90. 2).

4. Die Salze des Antimonoxyds, welche flüchtige Säuren nthalten, werden beim Glühen zersetzt, die Haloidsalze verflüchtigen ich leicht und ohne Zerlegung. Die löslichen neutralen Antimonsalze öthen Lackmus; mit viel Wasser liefern sie unlösliche basische Salze nd saure, Antimonoxyd enthaltende Lösungen. So scheidet *Wasser* us der Lösung des Antimonchlorürs in Salzsäure einen weissen, voluinösen, nach einiger Zeit schwer und krystallinisch werdenden Niederchlag von basischem Chlorantimon (Algarothpulver), $SbCl_3$, SbO_3, — [$Sb_4 O_5 Cl_2$], ab. Weinsteinsäure löst den Niederschlag mit eichtigkeit, sie verhindert daher auch die Fällung, wenn sie vor dem erdünnen mit Wasser zugesetzt wird. Durch dieses Verhalten unterscheidet sich das basische Antimonchlorür von den unter gleichen Umtänden gebildeten basischen Wismuthsalzen.

5. *Schwefelwasserstoff* schlägt das Antimon aus neutralen Lösunen des Oxyds unvollkommen, aus alkalischen nicht, oder wenigstens icht vollständig, aus sauren aber, wenn die Menge der freien Säure Mineralsäure) nicht allzu gross ist, vollständig als orangerothes, amorhes Antimonsulfür, SbS_3, — [$Sb_2 S_3$], nieder. Der Niederschlag wird on Kali- oder Natronlauge und von alkalischen Schwefelmetallen, beonders wenn diese einen Ueberschuss an Schwefel enthalten, leicht, on Ammon wenig, von doppeltkohlensaurem Ammon aber, wenn er rei von Antimonsulfid ist, fast nicht aufgenommen. In verdünnten äuren sowie in saurem schwefligsaurem Kali ist er unlöslich. Concentrirte kochende Salzsäure löst denselben unter Entwickelung von chwefelwasserstoffgas.

Beim Erhitzen an der Luft geht der Niederschlag in ein Gemenge von antimonsaurem Antimonoxyd mit Schwefelantimon über. Wird er mit salpetersaurem Natron verpufft, so erhält man schwefelsaures und antimonsaures Natron. Im Chlorstrome oder mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium mit 1 Thl. salpetersaurem Ammon geglüht, verflüchtigt sich das Schwefelantimon unter Zersetzung vollständig. Nimmt man letztere Operation in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre vor, so findet sich das Antimon als Chlorür in dem Sublimat. — Kocht man die Auflösung des Antimonsulfürs in Kali- oder Schwefelkaliumlösung mit Wismuthoxyd, so entsteht Schwefelwismuth, und in der Lösung bleibt Antimonoxyd in Kali gelöst, kocht man die alkalische Lösung mit Kupferoxyd, so entsteht Kupfersulfür und die alkalische Lösung enthält alsdann antimonsaures Kali. Schmelzt man Schwefelantimon mit Cyankalium, so bekommt man regulinisches Antimon und Rhodankalium. Nimmt man die Operation in einem unten zu einer Kugel aufgeblasenen Röhrchen oder in einem Strome von kohlensaurem Gas vor (siehe §. 132. 12), so bekommt man kein Sublimat von Antimon. Erhitzt man hingegen mit Soda oder mit Soda und Cyankalium gemengtes Schwefelantimon in einem Strome von Wasserstoffgas (vergl. §. 132. 4), so erhält man einen Antimonspiegel in der Röhre dicht hinter der Stelle, an welcher das Gemenge lag.

Aus der salzsauren Auflösung der Antimonsäure fällt Schwefelwasserstoff Antimonsulfid, SbS_5, — [$Sb_2 S_5$], gemengt mit Antimonsulfür und Schwefel. Der Niederschlag löst sich beim Erhitzen mit Natronlauge oder Ammon leicht, in kaltem doppeltkohlensaurem Ammon sehr wenig, in concentrirter kochender Salzsäure leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel.

6. *Schwefelammonium* bewirkt in Antimonoxydlösungen einen orangerothen Niederschlag von Antimonsulfür. Ein Uebermaass des Fällungsmittels nimmt ihn, wenn es überschüssigen Schwefel enthält, leicht auf. Säuren schlagen aus dieser Lösung Antimonsulfid, SbS_5, — [$Sb_2 S_5$], nieder. Seine Orangefarbe erscheint jedoch alsdann meist durch beigemengten Schwefel heller.

7. Versetzt man eine Lösung von *unterschwefligsaurem Natron* mit etwas wässeriger *schwefliger Säure* (wobei dieselbe gelblich wird), fügt etwas Antimonoxydlösung zu und erhitzt zum Kochen, so trübt sich die Flüssigkeit erst durch Schwefelabscheidung, dann scheidet sich das Antimon als rother Antimonzinnober, $2SbS_3, SbO_3$, — [$Sb_2 S_2 O$], aus.

8. *Kalihydrat*, *Natronhydrat*, *Ammon*, *kohlensaures Natron* und *kohlensaures Ammon* fällen aus den Lösungen des Antimonchlorür oder einfacher Antimonoxydsalze, weit weniger vollständig und meist erst nach einiger Zeit aus den Lösungen des Brechweinsteins oder analoger Verbindungen, weisses voluminöses Antimonoxyd, welches in einem Uebermaasse von Kalilauge oder Natronlauge ziemlich leicht

in Ammon fast nicht, in kohlensaurem Natron nur in der Wärme löslich ist.

9. *Metallisches Zink* scheidet aus allen Antimonoxydlösungen, wenn sie keine freie Salpetersänre enthalten, metallisches Antimon als schwarzes Pulver ab. Bringt man einige Tropfen einer etwas freie Salzsäure enthaltenden Antimonlösung in ein Platinschälchen (die Innenseite eines Platintiegeldeckels) und legt ein kleines Stückchen Zink in die Lösung, so scheidet sich — unter Entwickelung von Antimonwasserstoff enthaltendem Wasserstoff — Antimon aus. Der von der Flüssigkeit bedeckte Theil des Platins färbt sich hierdurch braun oder schwarz, selbst bei sehr verdünnten Lösungen, so dass ich diese Reaction als eine ebenso empfindliche wie charakteristische bestens empfehlen kann. — Durch kalte Salzsäure verschwindet der Fleck nicht, durch Erwärmen mit Salpetersänre sogleich.

10. Versetzt man eine Auflösung von Antimonoxyd in Kali- oder Natronlauge mit *salpetersaurem Silberoxyd*, so entsteht neben dem graubraunen Niederschlag von Silberoxyd ein tiefschwarzer, welchen man früher für Silberoxydul hielt. Fügt man jetzt Ammon im Ueberschuss zu, so löst sich jenes, während der schwarze Niederschlag ungelöst bleibt (H. Rose). Nach den Untersuchungen von Pillitz ist derselbe ein variables Gemenge von Antimon und Silber, welches vielleicht auch eine chemische Verbindung beider enthält. — Diese höchst empfindliche Reaction bietet namentlich auch ein treffliches Mittel, Antimonoxyd neben Antimonsäure nachzuweisen.

11. Bringt man eine Auflösung von Antimonoxyd in eine Flasche, in welcher aus reinem *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* Wasserstoff entwickelt wird, so oxydirt sich das Zink nicht nur auf Kosten des Sauerstoffs aus dem Wasser, sondern auch auf Kosten dessen im Antimonoxyd. Antimon scheidet sich also metallisch ab, ein Theil desselben verbindet sich aber im Moment der Abscheidung mit Wasserstoff zu Antimonwasserstoffgas, SbH_3, — [SbH_3]. Nimmt man diese Operation in dem zur Marsh'schen Arsenprüfung dienenden Apparate (§. 132. 10) vor und entzündet, nachdem alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist, das aus der feinen Oeffnung strömende Wasserstoffgas *), so erscheint die Flamme durch das bei der Zersetzung des Antimonwasserstoffs sich ausscheidende, in der Flamme verbrennende Antimon bläulichgrün; es erhebt sich daraus ein weisser Rauch von Antimonoxyd, der sich leicht an kalte Körper anlegt und von Wasser nicht gelöst wird. — Hält man aber einen kalten Körper, am besten eine Porzellanschale, in die Flamme, so setzt sich darauf das metallische Antimon höchst fein zertheilt, mit tiefschwarzer Farbe, als fast glanzloser Fleck ab. Erhitzt man die Glasröhre, durch welche das Gas

*) Die Färbung der Flamme erscheint besonders deutlich und rein, wenn das Gas aus einer Platinspitze ausströmt.

strömt, in der Mitte zum Glühen, so nimmt die bläulichgrüne Färbung der Flamme ab, und man erhält gleichzeitig zu beiden Seiten der erhitzten Stelle in der Glasröhre einen silberglänzenden Metallspiegel von Antimon.

Da die Säuren des Arsens unter gleichen Umständen ähnliche Flecken oder Spiegel von metallischem Arsen geben, so ist es nothwendig, die entstandenen näher zu prüfen, ehe man mit Bestimmtheit sagen kann, ob sie aus Antimon bestehen oder solches enthalten. Bei den in einer Porzellanschale enthaltenen Flecken erreicht man seinen Zweck am einfachsten, indem man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — (durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit etwas überschüssigem kohlensaurem Natron und Filtriren zu erhalten) übergiesst, wodurch sie nicht oder doch erst nach sehr langer Einwirkung verschwinden (während Arsenflecken sich sogleich lösen); — einen in der Glasröhre enthaltenen Spiegel dagegen erkennt man zunächst daran, dass er sich, wenn man ihn in der Röhre, durch welche noch Wasserstoff hindurchstreicht, erhitzt, nur bei höherer Temperatur verflüchtigt, dass das hierbei entweichende Wasserstoffgas nicht knoblauchartig riecht, dass es, entzündet, nur bei starkem Gasstrom auf Porzellan Flecken absetzt, und dass der Spiegel vor der Verflüchtigung zu kleinen, glänzenden, mit der Lupe deutlich wahrnehmbaren Kügelchen schmilzt. — Eine sehr sichere Unterscheidung lässt sich ferner in der Art erzielen, dass man durch die den Anflug enthaltende Röhre einen ganz langsamen Strom von trocknem Schwefelwasserstoff leitet und den Spiegel mit einer Gas- oder Spirituslampe von aussen nach innen zu, also gegen die Richtung des Gasstromes, mässig erhitzt. Das Antimon verwandelt sich alsdann in mehr oder weniger rothgelbes, auch wohl, wenn es krystallinisch geworden, schwarz erscheinendes Schwefelantimon. Führt man nun durch die nämliche Glasröhre einen schwachen Strom trocknen salzsauren Gases, so verschwindet das Schwefelantimon, wenn es eine dünne Schicht bildete, augenblicklich, wenn der Anflug dicker war, in kurzer Zeit. Das Schwefelantimon setzt sich nämlich leicht mit dem Chlorwasserstoff um, und das entstehende Antimonchlorür ist in dem Strome des salzsauren Gases ausserordentlich flüchtig. Leitet man denselben in etwas Wasser, so lässt sich in diesem die Gegenwart des Antimons mit Leichtigkeit durch Schwefelwasserstoff nachweisen. Durch diese Vereinigung von Reactionen ist das Antimon von allen anderen Metallen mit Sicherheit zu unterscheiden.

Das Verhalten des Antimonwasserstoff enthaltenden Wasserstoffgases zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und zu festem Kalihydrat wird unten §. 134. 6 besprochen werden.

12. Erhitzt man eine Auflösung von Antimonoxyd in *Kali*- oder *Natronlauge* mit *Aluminium* oder mit *Zink* und etwas *Magnesium*, unter Entwickelung von Wasserstoff alles Antimon abge-

schieden. Antimonwasserstoff entweicht dabei nicht, Unterschied von arseniger Säure, welche bei gleicher Behandlung Arsenwasserstoff liefert. (Hager, Gatehouse).

13. Setzt man mit *Soda* und *Cyankalium* gemengte Antimonverbindungen im Kohlengrübchen der inneren *Löthrohrflamme* aus, so erhält man spröde Kügelchen von metallischem Antimon, welche an den eigenthümlichen Erscheinungen, unter denen sie sich oxydiren, leicht erkannt werden (vergl. §. 131. 1).

14. Bringt man Antimonverbindungen in den oberen Reductionsraum der *Gasflamme* (S. 31), so färbt sich die Flamme grünlichfahl, ohne Geruch zu verbreiten, der Reductionsbeschlag ist schwarz, bald matt, bald spiegelnd, der Oxydbeschlag weiss. Er gibt mit völlig neutralem salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet und dann mit Ammoniak angeblasen einen schwarzen Fleck (Bunsen).

§. 132.

d. Arsenige Säure, (AsO_3).

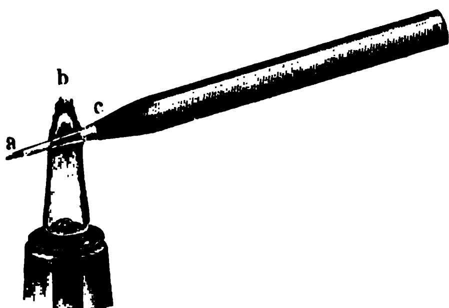
1. Das metallische Arsen ist im amorphen Zustande schwarz, glasglänzend, im krystallinischen Zustande stahlgrau, stark glänzend; an trockner Luft behält es seinen Glanz, an feuchter verliert es denselben, indem es sich oberflächlich oxydirt; daher erscheint das käufliche Arsenmetall matt, auf den Krystallflächen bronzefarbig schillernd. Das Arsen ist nicht sehr hart, sehr spröde, es verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Druck bei dunkler Glühhitze, ohne zuvor zu schmelzen. Die Dämpfe haben einen höchst charakteristischen, knoblauchartigen Geruch, den man dem entstehenden dampfförmigen Arsensuboxyd zuschreibt. Erhitzt man das Arsen bei vollem Luftzutritt, so verbrennt es — bei stärkerer Hitze mit bläulicher Flamme — einen weissen Rauch von arseniger Säure ausstossend, der sich an kalte Körper anlegt. Erhitzt man es in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so verflüchtigt es sich grösstentheils unoxydirt; erhitzt man es im Wasserstoffstrome oder im Kohlensäurestrome, so verflüchtigt es sich gänzlich unoxydirt und legt sich über oder hinter der erhitzten Stelle als Sublimat (als Arsenspiegel) an. Derselbe ist zunächst der erhitzten Stelle meist spiegelnd grau (krystallinisch), weiterhin schwarz, glasglänzend (amorph). — In Berührung mit Luft und Wasser oxydirt sich das Arsen langsam zu arseniger Säure; schwache Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen zu arseniger Säure, welche sich nur wenig im Säureüberschuss löst, starke verwandelt es theilweise in Arsensäure; von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht gelöst; concentrirte kochende Schwefelsäure oxydirt es unter Entwicke-

lung von schwefliger Säure zu arseniger Säure, in Königswasser löst es sich leicht zu Arsensäure.

2. Die arsenige Säure stellt im amorphen Zustande eine farblose, durchsichtige, glasartige, im krystallinischen Zustande eine weisse, porzellanartige Masse oder auch gut ausgebildete Krystalle dar. Zerrieben erscheint sie als ein sandiges, schweres, weisses Pulver. Sie verflüchtigt sich beim Erhitzen in weissen, geruchlosen Dämpfen. Nimmt man das Erhitzen in einer Glasröhre vor, so erhält man ein aus kleinen, glänzenden Octaëdern und Tetraëdern bestehendes Sublimat. Von Wasser wird die arsenige Säure gleich einem fetten Körper nur schwierig benetzt; in kaltem Wasser ist sie schwer, in heissem leichter löslich. Von Salzsäure sowie von Kali- und Natronlauge wird sie in reichlicher Menge aufgenommen. Beim Kochen mit Königswasser löst sie sich zu Arsensäure. Sie wirkt sehr giftig.

Bringt man in die Spitze des ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 35) ein Körnchen arsenige Säure (*a*), schiebt darüber ein durch Zerschlagen einer ganz frisch ausgeglühten Kohle gewonnenes Kohlensplitterchen und erhitzt erst dieses, dann die arsenige Säure zum Glühen, so bildet sich, indem die Dämpfe der arsenigen Säure durch die glühende Kohle reducirt werden, bei *c* ein Spiegel von metallischem Arsen, welcher sich, wenn man die Röhre zwischen *b* und *c* abschneidet und dann in geneigter Lage (so dass *c* oben ist) erhitzt, unter Verbreitung des knoblauchartigen Geruches verflüchtigt. Es ist dies wie die einfachste, so die sicherste Methode, die reine arsenige Säure zu erkennen.

Fig. 35.



3. Die arsenigsauren Salze zerfallen grösstentheils beim Glühen, und zwar entweder in sich verflüchtigendes Arsen und arsensaures Salz oder in arsenige Säure und Basis. — Von den arsenigsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base in Wasser löslich, die in Wasser unlöslichen werden von Salzsäure aufgenommen oder wenigstens zersetzt. Das wasserfreie Arsenchlorür, $AsCl_3$, → [$As\,Cl_3$], ist eine farblose, an der Luft rauchende, flüchtige Flüssigkeit, welche sich mit wenig Wasser mischen lässt; bei Zusatz von mehr Wasser zerfällt sie in arsenige Säure, welche sich zum Theil ausscheidet, und Salzsäure, welche den Rest der arsenigen Säure in Lösung erhält. Eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure lässt beim Erhitzen und Eindampfen mit dem Chlorwasserstoff Chlorarsen entweichen. Beim Erhitzen einer solchen

Lösung in einem Destillationsapparate erhält man das Arsen in Form von arseniger Säure in dem Salzsäure enthaltenden Destillate.

4. *Schwefelwasserstoff* färbt die wässerige Lösung der arsenigen Säure gelb, ohne einen Niederschlag zu erzeugen, auch die wässerigen Lösungen neutraler arsenigsaurer Alkalien werden nicht gefällt; fügt man aber eine stärkere Säure zu, so entsteht sofort ein lebhaft gelber Niederschlag von Arsensulfür, AsS_3, — [$As_2\,S_3$]. Derselbe bildet sich in gleicher Weise in der salzsauren Lösung der in Wasser unlöslichen arsenigsauren Salze. Selbst ein grosser Ueberschuss von Salzsäure hindert die vollständige Ausfällung nicht. Alkalische Lösungen werden nicht niedergeschlagen. Der Niederschlag wird von reinen und einfach kohlensauren Alkalien sowie von alkalischen Schwefelmetallen schnell und vollständig gelöst. Frisch gefälltes Arsensulfür löst sich auch in sauren schwefligsauren Alkalien. Von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird Arsensulfür fast nicht aufgenommen. Kochende Salpetersäure zersetzt und löst es leicht.

Beim Verpuffen des Arsensulfürs mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron erhält man arsensaures und schwefelsaures Natron. — Beim Erhitzen mit einem Gemenge von 5 Thln. Chlorammonium und 1 Thl. salpetersaurem Ammon in einer Glasröhre findet vollständige Verflüchtigung statt. Das Arsen findet sich als Arsenchlorür im Sublimat. Beim Kochen einer Lösung des Arsensulfürs in Schwefelnatrium oder auch in Kali- oder Natronlauge mit hydratischem, kohlensaurem oder basisch salpetersaurem Wismuthoxyd entsteht Schwefelwismuth und arsenigsaures Kali, — beim Kochen einer solchen Lösung mit Kupferoxyd entsteht Kupfersulfür und arsensaures Kali.

Mengt man Schwefelarsen mit drei bis vier Theilen kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Wasser, streicht die breiartige Masse auf kleine Glassplitterchen und erhitzt diese, nach gutem Austrocknen, in einer Glasröhre, durch welche trocknes Wasserstoffgas geleitet wird, rasch zum Glühen, so wird, wenn die Temperatur hoch genug ist, ein grosser Theil des Arsens reducirt und ausgetrieben. Einen Theil des ausgetriebenen erhält man in Form eines Metallspiegels in der Glasröhre, der Rest wird in dem Gase suspendirt fortgerissen und bewirkt, dass dasselbe, angezündet, mit bläulicher Flamme brennt, sowie dass man Arsenflecken auf einer in die Flamme gehaltenen Porzellanschale bekommt. Diese Reductionsmethode gibt zwar genaue Resultate, gestattet jedoch nicht, Arsen von Antimon mit genügender Sicherheit zu unterscheiden, oder jenes neben diesem zu entdecken (vergl. §. 131. 5) und wird daher in der Regel durch das in Nummer 12 dieses Paragraphen besprochene Reductionsverfahren ersetzt.

5. *Schwefelammonium* bewirkt ebenfalls die Bildung von Arsensulfür. Es scheidet sich dasselbe jedoch, wenn die Lösungen neutral oder alkalisch sind, nicht aus, sondern bleibt als Schwefelarsen-

Schwefelammonium gelöst. Bei Zusatz von freier Säure wird es au dieser Lösung sogleich gefällt.

6. *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt in der wässerigen Lösung der arsenigen Säure keine oder nur eine ganz geringe gelblichweisse Trübung, setzt man aber ein wenig Ammon zu, so entsteht ein gelber Niederschlag von arsenigsaurem Silberoxyd, $3\,AgO, AsO_3$, – [$Ag_3\,As\,O_3$]. Derselbe entsteht natürlich sogleich, wenn die Lösung eines neutralen arsenigsauren Salzes mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Der Niederschlag löst sich leicht in Salpetersäure, wie auch — bei Gegenwart von etwas salpetersaurem Alkali — in Ammon auch in salpetersaurem Ammon ist er nicht unlöslich; löst man daher eine kleine Menge Niederschlag in viel Salpetersäure und stumpft diese alsdann mit Ammon ab, so erscheint der Niederschlag nicht wieder weil er in dem entstandenen salpetersauren Ammon gelöst bleibt. Erhitzt man eine ammoniakalische Lösung von arsenigsaurem Silberoxyd zum Sieden, so scheidet sich metallisches Silber aus, während die arsenige Säure in Arsensäure übergeht.

7. *Schwefelsaures Kupferoxyd* fällt die wässerige Lösung der arsenigen Säure nicht; bei Zusatz eines Alkalis entsteht ein gelbgrüner Niederschlag von arsenigsaurem Kupferoxyd; derselbe löst sich in Kalilauge wie Natronlauge zu einer blauen Flüssigkeit, aus welcher sich beim Kochen rothes Kupferoxydul abscheidet, vergl. 8.

8. Löst man arsenige Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge, oder versetzt man die Lösung eines arsenigsauren Alkalis mit Kali- oder Natronhydrat und fügt alsdann ein wenig einer stark verdünnten *Kupfervitriollösung* hinzu, so erhält man eine klare, blaue Lösung, kocht man, so bekommt man einen rothen Niederschlag von Kupferoxydul; in der Lösung hat man arsensaures Kali. Diese Reaction gelingt leicht und ist, wenn man nicht zu viel Kupferlösung nimmt, in hohem Grade empfindlich. Ist der rothe Niederschlag des Kupferoxyduls bei durchfallendem Lichte nicht mehr erkennbar, so wird er doch, auch wenn er in geringster Menge zugegen ist, noch mit grosser Deutlichkeit wahrgenommen, wenn man von oben in das Proberöhrchen sieht. Dass diese Reaction, so wichtig sie in einzelnen Fällen zur bestätigenden Prüfung auf arsenige Säure, vor Allem aber zur Unterscheidung der arsenigen Säure von der Arsensäure ist, nicht als Mittel dienen kann, die Anwesenheit des Arsens geradezu zu erforschen, versteht sich von selbst, da ja Traubenzucker und andere organische Substanzen unter gleichen Umständen aus Kupfersalzen ebenfalls Kupferoxydul abscheiden.

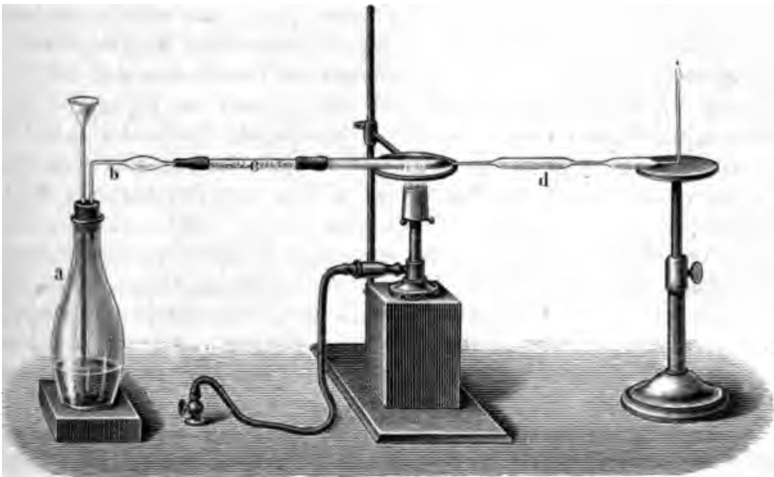
9. Erhitzt man eine mit Salzsäure versetzte Lösung von arseniger Säure mit einem vollkommen blanken *Kupferstreifen* oder *Kupferdrahte*, so bildet sich auf dem Kupfer auch bei grosser Verdünnung ein eisengrauer, metallischer Ueberzug, welcher sich, wenn er dicker ·d, in schwarzen Schuppen ablöst. Erhitzt man das beschlagen

Kupferstreifchen, nach dem Abwaschen der freien Säure, mit wässerigem Ammon, so trennt sich der Ueberzug von dem Kupfer und setzt sich in Flitterchen ab (Reinsch). Man beachte, dass diese nicht reines Arsen, sondern Arsenkupfer, $Cu_5 As$, — [$Cu_5 As_2$], sind. Beim Erhitzen der bloss getrockneten oder auch der durch Glühen im Luftstrom (wobei etwas arsenige Säure entweicht) oxydirten Substanz im Wasserstoffstrom entweicht relativ wenig Arsen, kupferreichere Legirungen bleiben zurück (Fresenius, Lippert).

Nur nachdem in der Legirung Arsen nachgewiesen worden, ist die Reaction für Arsen wirklich entscheidend, da Antimon und andere Metalle sich unter gleichen Umständen in ähnlicher Art auf dem Kupfer niederschlagen, und auch bei Anwesenheit von schwefliger Säure ein schwarzer Anflug auf dem Kupfer entsteht.

10. Bringt man eine saure oder neutrale Auflösung der arsenigen Säure oder eines arsenigsauren Salzes mit *Zink*, *Wasser* und *verdünnter Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zusammen, so bildet sich auf dieselbe Weise gasförmiger Arsenwasserstoff, $As H_3$, — [$As H_3$], auf welche bei Anwesenheit einer Antimonverbindung Antimonwasserstoffgas entsteht (vergl. §. 131. 11). Diese Reaction ist geeignet, die kleinsten Mengen von Arsen nachzuweisen. Man bedient sich hierbei des in Fig. 36 abgebildeten oder eines ähnlich construirten Apparates *).

Fig. 36.



a ist die Entwickelungsflasche, *b* eine Kugel, in welcher sich mitgerissenes Wasser absetzt, *c* eine mit Baumwolle und Chlorcalcium-

*) Ich adoptire gern die von F. J. Otto in seinem ausgezeichneten Lehrbuche der Chemie empfohlene sehr zweckmässige Form des Marsh'schen Apparates.

stücken *) gefüllte Röhre zum Trocknen des Gases. Dieselbe ist durch mit Natronlauge ausgekochte Kautschukröhren mit *b* und *d* verbunden. *d* sei im Lichten etwa 7 mm weit (Fig. 37) und bestehe aus bleifreiem, möglichst arsenfreiem, schwer schmelzbarem Glase. Bei genaueren Versuchen ziehe man die Röhre so aus, wie es die Fig. 36 zeigt. Man entwickele jetzt in *a* aus reinem granulirtem Zink und mit 3 Thln. Wasser verdünntem Schwefelsäurehydrat, zweckmässig unter Zusatz von einigen Tropfen Platinchlorid, einen gleichförmigen und mässigen Strom Wasserstoffgas. — Sobald man sicher sein kann, dass alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, entzündet man das aus der Röhre *d* ausströmende Gas, wobei die Vorsichtsmaassregel, zuvor ein Tuch um die Flasche zu schlagen, wodurch man sich bei etwaiger Explosion vor Verletzung schützt, keineswegs zu verachten ist. — Man muss sich jetzt zuerst mit Sicherheit überzeugen, dass weder das Zink noch die Schwefelsäure Arsen enthält, und dies geschieht, indem man eine Schale von echtem Porzellan wagerecht und in der Art in die Flamme hält, dass sich letztere auf der Fläche ausbreitet. Enthält das Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, so entstehen bräunliche oder braunschwarze Arsenflecken auf dem Porzellan. Ist dies nicht der Fall, so erhitzt man bei genaueren Versuchen auch noch die in der Figur bezeichnete Stelle des Rohres *d* andauernd zum Glühen und erwartet, ob sich nicht an dem verengten Theile der Röhre ein Arsenanflug zeigt. Hat man sich auf diese Weise überzeugt, dass das Wasserstoffgas rein ist, so giesst man durch die Trichterröhre die auf Arsen zu prüfende Flüssigkeit und spült dann die Röhre mit Wasser nach. Es ist dringend zu empfehlen, zuerst nur ganz wenig von der auf Arsen zu prüfenden Flüssigkeit einzugiessen, denn enthält dieselbe irgend erhebliche Mengen von Arsen, und man giesst etwas viel hinzu, so wird die Gasentwickelung oft so stürmisch, dass der Versuch nicht fortgesetzt werden kann.

Fig. 37.



Enthält nun die eingegossene Flüssigkeit eine Sauerstoffverbindung des Arsens oder Arsen in Verbindung mit einem Salzbilder, so entwickelt sich alsbald mit dem Wasserstoffgas Arsenwasserstoff, welcher die Flamme in Folge des ausgeschiedenen, in der Flamme verbrennenden Arsens sogleich bläulich erscheinen lässt. Zu gleicher Zeit erhebt sich aus der Flamme ein weisser Rauch von arseniger Säure, welcher sich an kalte Körper anlegt. Hält man jetzt eine Porzellanschale in die Flamme, so setzt sich das ausgeschiedene, noch nicht wieder oxydirte Arsen, in ganz ähnlicher Art wie das Antimon (vergl. §. 131. 11), in Gestalt schwarzer Flecken ab. Die des Arsens sind jedoch mehr braunschwarz, stark glänzend, die des Antimons, wie angeführt, matt und tief schwarz; auch lassen sich die Arsenflecken von den Antimon-

*) Zum Trocknen des Gases kann auch ein etwas concentrirte Schwefelsäure enthaltendes Kugelrohr verwendet werden (Lyttkens, Lenz).

flecken leicht unterscheiden, wenn man sie mit einer Auflösung von Chlornatron — unterchlorigsaurem Natron mit Chlornatrium — übergiesst (vergl. §. 131. 11), welche die Arsenflecken sogleich, die Antimonflecken nicht oder erst nach langer Einwirkung löst.

Erhitzt man die Röhre *d* an der durch die Figur angedeuteten Stelle, so setzt sich hinter derselben, in dem verengten Theile, ein glänzender Arsenspiegel an, welcher dunkler und weniger silberweiss ist als ein Antimonspiegel, auch daran leicht erkannt werden kann, dass er sich im Wasserstoffstrom, ohne zuvor zu schmelzen, sehr leicht forttreiben lässt, und dass dabei das entweichende (unangezündete) Gas den charakteristischen Arsengeruch in hohem Grade annimmt. Entzündet man das Gas, während man den Spiegel in der Röhre erhitzt, so setzt die Flamme an eine hineingehaltene Porzellanschale schon bei ganz schwachem Gasstrom Arsenflecken ab.

Die angegebenen Mittel genügen vollkommen, um Arsenflecken und Arsenspiegel von Antimonanflügen zu unterscheiden, sie reichen aber oft nicht hin, um Arsen mit Gewissheit zu entdecken, wenn dasselbe zugleich mit Antimon vorhanden ist. Um in solchem Falle Gewissheit zu erlangen, verfährt man am besten folgendermaassen:

Man erhitzt die lange Röhre, durch welche das näher zu prüfende Gas streicht, an mehreren Stellen zum Glühen und verschafft sich auf diese Art möglichst starke Metallspiegel. Man leitet alsdann einen ganz schwachen Strom trocknes Schwefelwasserstoffgas durch die Röhre und erhitzt die Metallspiegel mit einer Gas- oder einfachen Weingeistlampe von aussen nach innen zu. Man erhält dadurch, im Falle nur Arsen zugegen ist, gelbes Schwefelarsen in der Röhre, im Falle nur Antimon anwesend ist, orangerothes oder schwarzes Schwefelantimon, im Falle aber der Metallspiegel aus Arsen und Antimon bestanden hat, beide Schwefelmetalle neben einander in der Art, dass das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Leitet man jetzt durch die Röhre, welche Schwefelarsen, Schwefelantimon oder beide enthält, trocknes Chlorwasserstoffgas, ohne zu erwärmen, so bleibt, wenn nur Schwefelarsen zugegen ist, Alles unverändert, auch wenn das Gas lange Zeit über das Schwefelarsen streicht. War nur Antimon zugegen, so verschwindet, wie schon §. 131. 11 erwähnt, Alles aus der Röhre, waren endlich Arsen und Antimon gleichzeitig vorhanden, so verflüchtigt sich das Schwefelantimon alsbald, das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück. Zieht man jetzt etwas wässeriges Ammoniak in das Röhrchen hinauf, so wird das Schwefelarsen gelöst und kann so leicht von etwa ausgeschiedenem Schwefel unterschieden werden. — Diese verschiedenen Reactionen in ihrer Vereinigung lassen eigenen Versuchen zufolge über die Anwesenheit des Arsens nie in Zweifel.

Das Verhalten Arsenwasserstoff enthaltenden Wasserstoffs zu einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wird §. 134. 6. besprochen werden.

Die Methode, das Arsen durch Erzeugung von Arsenwasserstoff zu entdecken, wurde von **Marsh** zuerst angegeben.

11. Versetzt man etwa 5 CC. rauchende Salzsäure mit einigen Tropfen *Zinnchlorürlösung* und fügt wenige Tropfen einer Auflösung von arseniger Säure oder eines arsenigsauren Salzes zu, so wird die arsenige Säure reducirt, und man erhält einen braunschwarzen Niederschlag von zinnhaltigem Arsen (**Bettendorf**). Die Reaction, welche in der Kälte langsam, beim Erhitzen rasch verläuft, ist sehr empfindlich, tritt aber nur bei Ueberschuss von rauchender Salzsäure ein. Hat die arsenhaltige Salzsäure ein geringeres specifisches Gewicht als 1,123, so bleibt die Fällung unvollständig oder sie tritt gar nicht ein. Kommt man häufiger in die Lage, Prüfungen auf Arsen nach dieser Methode auszuführen, so hält man zweckmässig eine Lösung von Zinnchlorür in höchst concentrirter (38 procentiger) Salzsäure vorräthig. (Antimonoxyd wird unter gleichen Umständen nicht reducirt.)

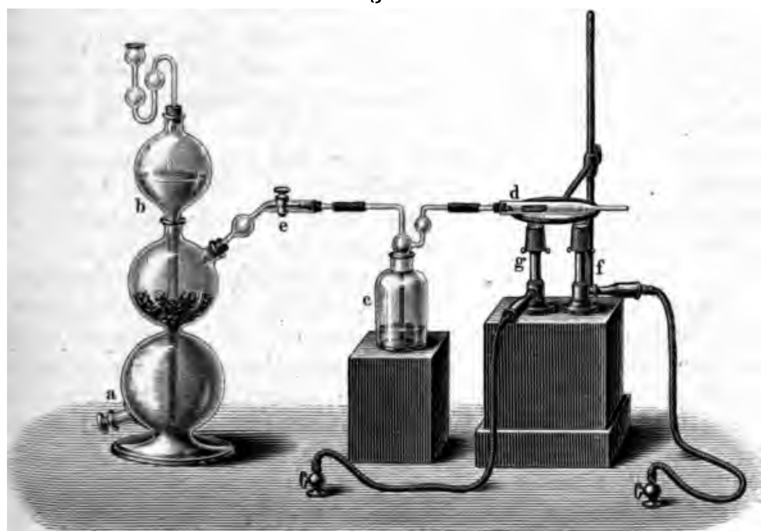
12. Werden arsenigsaure Salze, arsenige Säure oder Schwefelarsen mit einem Gemenge von 3 Thln. trocknem *kohlensaurem Natron* und 1 Thl. *Cyankalium* zusammengeschmolzen, so wird alles Arsen und je nach der Natur der Base auch diese reducirt, indem der Sauerstoff derselben einen Theil des Cyankaliums in cyansaures Kali verwandelt. Bei der Reduction von Schwefelarsen bildet sich Rhodankalium. — Während sich bei der Reduction der arsenigen Säure und des Dreifach-schwefelarsens alles Arsen verflüchtigt und, wenn die Reduction in geeignetem Apparate vorgenommen wurde, als Spiegel erhalten wird, bekommt man aus arsenigsauren Salzen nur dann Spiegel, wenn deren Basen entweder gar nicht oder zu solchen Arsenmetallen reducirt werden, welche in der Hitze ihr Arsen theilweise oder ganz verlieren. — Diese Methode, Arsenverbindungen mit Cyankalium zu reduciren, verdient wegen ihrer Einfachheit, wegen der Sicherheit ihres Resultates, auch bei Gegenwart sehr kleiner Mengen von Arsen, und wegen der Reinlichkeit, mit welcher sie ausgeführt werden kann, ganz besonders hervorgehoben zu werden. — Vorzüglich geeignet ist sie zur directen Darstellung metallischen Arsens aus Schwefelarsen, in welcher Beziehung sie zweifelsohne alle anderen Methoden an Einfachheit und Genauigkeit übertrifft. — Früher, als die Glasröhren noch arsenfrei waren, konnte man den Versuch in einer unten zu einer kleinen Kugel aufgeblasenen Glaskugel oder besser — unter Verwendung eines langsamen Kohlensäurestromes — direct in einer zur langen Spitze ausgezogenen Glasröhre mit voller Sicherheit vornehmen, jetzt aber muss man, da fast alle im Handel vorkommenden Glasröhren Arsen enthalten*), die Reduction in der Art vornehmen, dass das schmelzende

*) Vergl. W. Fresenius, „Der Arsengehalt des Glases als eine Fehlerquelle bei der Nachweisung von Arsen", Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 397.

Gemenge von Cyankalium und kohlensaurem Natron mit dem Glase nicht in Berührung kommt. Der von mir und L. v. Babo angegebene Apparat, wie er in den früheren Auflagen beschrieben war, erleidet dadurch eine kleine Modification und erhält die in Fig. 38 abgebildete Gestalt.

ab ist ein mit Marmorstücken und reiner verdünnter Salzsäure beschickter Kipp'scher Apparat zur Entwickelung von Kohlensäure*),

Fig. 38.



c eine Gaswaschflasche, welche zum Zwecke des Trocknens der Kohlensäure etwas reine concentrirte Schwefelsäure enthält. *d* ist eine Röhre von bleifreiem, schwer schmelzbarem Glas, welche man aus einem geeigneten Stücke einer Glasröhre, wie solche bei der Elementaranalyse organischer Substanzen Verwendung finden, über dem Gasgebläse darstellt. Fig. 39 stellt dieselbe in $^1/_2$ ihrer natürlichen Grösse dar. Die-

Fig. 39.

selbe muss so weit sein, dass das zur Aufnahme der zu erhitzenden Mischung bestimmte, in Fig. 40 (a. f. S.) in natürlicher Grösse abgebildete Porzellanschiffchen eben in dieselbe eingeschoben werden kann.

---

*) Statt desselben kann natürlich auch jeder sonstige Kohlensäure-Entwickelungsapparat dienen, bei dem der Gasstrom mittelst eines Hahnes genau regulirt werden kann.

Wenn der Apparat zugerüstet und mit Kohlensäure gefüllt reibt man in einem etwas erwärmten Reibschälchen das zur Reduct bestimmte völlig trockne Schwefelarsen oder arsenigsaure Salz 12 Thln. eines ganz arsenfreien (§ u. §. 54), aus 3 Thln. kohlensau Natron und 1 Thl. Cyankalium stehenden, wohlgetrockneten menges zusammen, bringt das I ver in das Porzellanschiffchen und schiebt dieses in die Reductic röhre an die Stelle, welche die Fig. 38 zeigt. Die Röhre verbin man alsdann mit der Waschflasche, lässt durch Oeffnen des Hahı (Fig. 38) einen mässigen Kohlensäurestrom austreten und trock das Gemenge aufs Sorgfältigste aus, indem man das Schiffchen ı ausserdem die Röhre ihrer ganzen Länge nach mit einer Lampe geli erwärmt. Ist jeder Beschlag von Wasser aus der Röhre verschw den, so verlangsamt man den Gasstrom so, dass die einzelnen Bla ungefähr in Zwischenräumen von einer Secunde durch die Schwe säure gehen, und erhitzt dann das Ende des dicken Theiles der Röl da wo er anfängt enger zu werden, mit der Lampe *f* zum Glüh Ist dieser Punkt erreicht, so erhitzt man mit der Lampe *g* das Scl chen zuerst mässig, damit die schmelzende Masse nicht spritzt, spä stark und andauernd, bis alles Arsen ausgetrieben ist. Sollte s solches in dem weiteren Theile der Röhre angelegt haben, so erh man auch diesen nach dem ausgezogenen Röhrenende fortschreit Das reducirte Arsen findet sich dann fast in seiner ganzen Me hinter dem durch die stets an ihrem Orte gebliebene Lampe *f* z Glühen erhitzten Theile des Glasrohres als Metallspiegel (Fig.

Fig. 40.

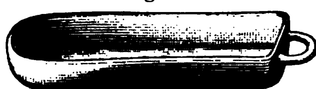


Fig. 41.



während ein kleiner Theil aus der Röhrenspitze entweicht und Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt. Man kann schliesslich die Rö an der Spitze zuschmelzen und den Spiegel durch Erhitzen von Röhrenspitze nach dem dickeren Theile hin vorsichtig zusammentreil wodurch er ein ganz besonders schönes und rein metallisches . sehen bekommt. Auf diesem Wege lässt sich noch aus $^1/_{100}$ Milligra arseniger Säure ein erkennbarer Arsenspiegel erhalten *). — Schwe antimon oder andere Antimonverbindungen, auf gleiche Art beh delt, liefern keine Metallspiegel.

*) Vergl. W. Fresenius, „Ueber die richtige Ausführung und die Empf lichkeit der Fresenius-Babo'schen Methode zur Nachweisung des Arsens", Zeit f. analyt. Chem. 20. 531.

13. **Wird arsenige Säure oder eine ihrer Verbindungen auf** *Kohle* **der inneren** *Löthrohrflamme* **ausgesetzt, so verbreitet sich, besonders wenn der Probe noch etwas Soda zugesetzt wird, der mehrmals erwähnte charakteristische, an den des Knoblauchs erinnernde Geruch, welcher in der Reduction und Wiederoxydation des Arsens seinen Grund hat und selbst sehr kleine Spuren desselben erkennen lässt. Diese Reaction kann nichtsdestoweniger, wie alle, welche sich auf Gerüche gründen, zu Irrungen führen.**

§. 133.

c. **Arsensäure**, AsO_5, — [As_2O_5].

1. Die Arsensäure im wasserfreien Zustande (das Arsensäureanhydrid) stellt eine farblose oder weisse, glasartige, schmelzbare, in kaltem Wasser langsam, in heissem rascher lösliche Masse dar, welche bei starker Glühhitze in Sauerstoff und arsenige Säure zerfällt. Aus der Lösung krystallisirt bei niederer Temperatur Krystallwasser enthaltendes Arsensäurehydrat, $3HO, AsO_5 + aq.$, — [$2 H_3AsO_4 + aq.$], in an feuchter Luft zerfliesslichen, wasserhellen Prismen, welche bei 100°C. ihr Krystallwasser verlieren. Bei 180°C. erhält man Pyroarsensäurehydrat, $2HO, AsO_5$, — [$H_4As_2O_7$], bei 206°C. Metaarsensäurehydrat, HO, AsO_5, — [$HAsO_3$], nahe der Glühhitze, Anhydrid. Alle Hydrate lösen sich in Wasser zu gewöhnlicher Arsensäure. Die Arsensäure wirkt giftig.

2. Die arsensauren Salze entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Hydraten. Man unterscheidet daher arsensaure, pyro- und metaarsensaure Salze. Die arsensauren Salze sind, entsprechend den phosphorsauren Salzen, je nachdem sie 3 Aeq. Basis und kein Hydratwasser, 2 Aeq. Basis und 1 Aeq. Hydratwasser oder 1 Aeq. Basis und 2 Aeq. Hydratwasser enthalten, basische, neutrale oder saure Salze. Die Salze mit alkalischer Basis und die sauren Salze mit alkalischen Erden sind in Wasser löslich, alle anderen arsensauren Salze lösen sich in Salzsäure oder Salpetersäure. Die wasserfreien arsensauren Salze mit fixen Basen werden beim Glühen nicht zersetzt.

Eine Auflösung der Arsensäure oder eines arsensauren Salzes in Salzsäure kann, wenn sie nicht zu reich an Salzsäure ist, andauernd gekocht werden, ohne dass sich Chlorarsen verflüchtigt; erst wenn der Rückstand aus etwa gleichen Theilen Salzsäure von 1,12 specif. Gew. und Wasser besteht, entweichen mit dem Chlorwasserstoff Spuren von Arsenchlorür. Erhitzt man dagegen Arsensäure mit concentrirter Salzsäure, so entweicht Arsenchlorür und Chlor. Destillirt man Arsensäure mit verdünnter, etwa 20procentiger, Salzsäure und Eisenchlorür, so erhält man das Arsen als arsenige Säure im Destillat.

3. *Schwefelwasserstoff* fällt alkalische und neutrale Lösungen nicht; in sauren veranlasst er in der Kälte anfangs keinen Niederschlag. Bei längerem Stehen tritt unter Abscheidung von Schwefel eine Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, dann eine Fällung von Arsensulfür ein. Dieser Process setzt sich fort, bis endlich alles Arsen als mit 2 Aeq. Schwefel gemengtes Arsensulfür ausgefällt ist (Wackenroder, Ludwig, H. Rose). Leitet man dagegen Schwefelwasserstoff in die auf etwa 70° C. erwärmte saure Arsensäurelösung, so erhält man bei stark vorwaltendem Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Arsensulfid, AsS_5, — [$As_2 S_5$] (Bunsen), sonst ein Gemenge von Arsensulfid, Arsensulfür und Schwefel. Fügt man zur Auflösung der freien oder gebundenen Arsensäure schweflige Säure, oder schwefligsaures Natron und Salzsäure, so setzt sich die schweflige Säure (am schnellsten beim Erwärmen) mit der Arsensäure um, es entsteht arsenige Säure und Schwefelsäure. Fügt man jetzt Schwefelwasserstoff zu, so wird alles Arsen sofort als Arsensulfür gefällt.

4. *Schwefelammonium* verwandelt in neutralen und alkalischen Lösungen die Arsensäure in Arsensulfid, welches als Arsensulfid-Schwefelammonium in Lösung bleibt. Durch Zusatz von Säure wird diese Verbindung zersetzt, das Schwefelarsen scheidet sich ab. Die Abscheidung geht schneller vor sich, als aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff. Durch Erwärmen wird sie begünstigt. Der so entstehende Niederschlag ist kein Gemenge von Arsensulfür mit Schwefel, sondern Arsensulfid.

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Auflösungen der Arsensäure und der arsensauren Alkalien einen sehr charakteristischen, rothbraunen Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd, $3AgO, AsO_5$, — [$Ag_3 As O_4$], welcher in verdünnter Salpetersäure und in Ammon leicht löslich ist und auch von salpetersaurem Ammon etwas gelöst wird. Löst man daher den Niederschlag in etwas Salpetersäure und überschichtet die Lösung mit verdünntem Ammoniak, so entsteht der Niederschlag an der Berührungsschicht beider Flüssigkeiten und bildet einen Ring. Zusatz von etwas essigsaurem Natron steigert die Empfindlichkeit dieser Reaction. Löst man aber wenig des Niederschlages in sehr viel Salpetersäure, so entsteht oft beim Neutralisiren mit Ammon der Niederschlag in Folge der lösenden Wirkung des salpetersauren Ammons nicht wieder. — Die ammoniakalische Lösung des arsensauren Silberoxyds scheidet beim Kochen kein metallisches Silber ab (Unterschied der Arsensäure von der arsenigen Säure).

6. *Schwefelsaures Kupferoxyd* fällt die wässerige Lösung der Arsensäure nicht. Bei Zusatz eines Alkalis entsteht ein blaugrünlicher Niederschlag von arsensaurem Kupferoxyd. Bei Zusatz von ?hr Kali- oder Natronlauge wird derselbe schön hellblau ohne sich lösen. Beim Kochen entsteht kein Kupferoxydul.

7. Erhitzt man eine verdünnte, mit etwas Salzsäure versetzte rsensäurelösung mit metallischem *Kupfer*, so bleibt das Kupfer vollommen blank (**Werther**, **Reinsch**); setzt man aber zu einem olumen der Lösung zwei Volumina concentrirte Salzsäure, so überieht sich beim Erhitzen das Kupfer in derselben Art wie bei arsenir Säure mit einem grauen Ueberzug. Die Reaction ist unter solchen mständen ebenso empfindlich als bei Anwesenheit von arseniger iure (**Reinsch**).

8. Bringt man zu einer klaren Mischung von *schwefelsaurer agnesia*, *Salmiak* und nicht zu wenig *Ammon* eine Lösung von Arsenure oder die eines in Wasser löslichen arsensauren Salzes, so scheidet h bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnten nach längerer it ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia, $MgO, NH_4O, AsO_5 + 12$ aq., — [$Mg\,NH_4\,As\,O_4 + 6\,aq$], aus. Löst n ein Pröbchen des Niederschlages auf einem Uhrglase in einem opfen Salpetersäure, fügt ein wenig salpetersaures Silberoxyd zu d berührt die Lösung mit einem in Ammon getauchten Glasstabe, bildet sich braunrothes arsensaures Silberoxyd, — leitet man in e salzsaure Lösung der arsensauren Ammonmagnesia Schwefelwasserff unter Erwärmen, so entsteht ein gelber Niederschlag (Unterschiede r arsensauren von der phosphorsauren Ammonmagnesia).

9. Bringt man zu einigen Cubikcentimetern der Auflösung von *olybdänsaurem Ammon* in Salpetersäure eine geringe Menge einer isung von Arsensäure oder von einem arsensauren Salz, so bildet sich der Kälte, auch bei längerem Stehen, kein Niederschlag. Erhitzt n aber, so scheidet sich ein hochgelber Niederschlag von **arsenolybdänsaurem Ammon** aus. Derselbe löst sich in Ammoniak. der so erhaltenen farblosen Lösung tritt bei Zusatz von der in 8. nannten Magnesiamischung die daselbst beschriebene Reaction ein.

10. Zu *Zinnchlorür* bei Gegenwart rauchender Salzsäure, zu *Zink* i Gegenwart von Schwefelsäure, zu *Cyankalium* und vor dem *Löthhr* verhalten sich die arsensauren Verbindungen wie die der arsenin Säure. Bewerkstelligt man die Reduction der Arsensäure durch nk in einem Platinschälchen, so färbt sich das Platin nicht schwarz nterschied von Antimon).

§. 134.

Zusammenstellung und Bemerkungen.

Zur Nachweisung der Metalle der zweiten Abtheilung der sechsten uppe in Gemengen oder Lösungen, welche alle oder mehrere derben enthalten, kann man sehr verschiedene Methoden anwenden, ch lässt sich nicht ohne Weiteres sagen, welche Methode die beste

sei; es wird vielmehr je nach den Mengenverhältnissen, in welchen die Metalle vorhanden sind und je nachdem es sich um möglichst grosse Zuverlässigkeit oder um rasche Erreichung des Zieles bei geringeren Ansprüchen an erreichbare Genauigkeit handelt, bald die eine, bald die andere den Vorzug verdienen.

Im Folgenden werde ich zunächst die verschiedenen Wege bezeichnen, welche geeignet sind, Zinn, Antimon und Arsen neben einander zu erkennen oder von einander zu trennen, und alsdann die Methoden besprechen, welche eine Unterscheidung der verschiedenen Oxydationsstufen jedes einzelnen Metalles ermöglichen.

1. Hat man ein Gemenge von Schwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen, reibt man 1 Thl. desselben mit 1 Thle. trocknem kohlensaurem Natron und 1 Thle. salpetersaurem Natron zusammen und trägt diese Mischung portionsweise in einen kleinen Porzellantiegel ein, in welchem man bei nicht zu starker Hitze 2 Thle. salpetersaures Natron im Schmelzen erhält, so erfolgt Oxydation der Schwefelmetalle unter schwacher Verpuffung. Die geschmolzene Masse enthält Zinnoxyd, antimonsaures und arsensaures Natron neben schwefelsaurem, kohlensaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Natron. Die Hitze darf nicht so sehr gesteigert und das Schmelzen nicht so lange fortgesetzt werden, dass aus dem salpetrigsauren Natron Aetznatron entsteht, damit sich kein in Wasser lösliches zinnsaures Natron bildet. Beim Behandeln mit wenig kaltem Wasser bleibt Zinnoxyd und antimonsaures Natron ungelöst, arsensaures Natron und die übrigen Salze lösen sich. — Säuert man das Filtrat mit Salpetersäure an und erwärmt, um Kohlensäure und salpetrige Säure zu entfernen, so kann man die Arsensäure nach §. 133. 5. mit salpetersaurem Silberoxyd oder nach §. 133. 8. mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon, oder nach §. 133. 9. als arsenmolybdänsaures Ammon abscheiden und entdecken.

Behandelt man den einmal mit kaltem Wasser und dreimal mit schwachem Weingeist ausgewaschenen, aus Zinnoxyd und antimonsaurem Natron bestehenden Rückstand in der Höhlung des Deckels eines Platintiegels mit etwas Salzsäure und erwärmt gelinde, so löst er sich entweder ganz oder es bleibt, wenn viel Zinn vorhanden, ein weisser Niederschlag ungelöst. — Fügt man, unbekümmert um letzteren, ein Stückchen Zink hinzu, so werden die Metalle abgeschieden und das Antimon gibt sich sogleich durch die Schwarzfärbung des Platins zu erkennen. Nimmt man, nachdem die Wasserstoffentwickelung fast beendigt ist, den Rest des Zinks heraus, entfernt die Chlorzinklösung durch vorsichtiges Abgiessen und erwärmt den Inhalt des Deckels mit etwas Salzsäure, so löst sich das Zinn zu Chlorür, während das Antimon in Form schwarzer Flocken zurückbleibt. Ersteres kann in der Lösung mit Quecksilberchlorid oder einer Mischung von Eisenchlorid und Ferridcyankalium erkannt, letzteres nach dem Lösen in etwas Weinstein-

are und Salpetersäure mit Schwefelwasserstoff näher geprüft werden. dieses Verfahren, Arsen, Zinn und Antimon neben einander zu entdeken, in den Gang der Analyse aufgenommen ist, so habe ich hier r die Grundlage besprochen und verweise in Betreff der speciellen sführung auf den ersten Abschnitt der zweiten Abtheilung, §. 192.

2. Behandelt man die gemengten Schwefelmetalle, nachdem man durch Auflegen des sie enthaltenden Filters auf Fliesspapier von m grössten Theile des anhaftenden Wassers befreit hat, mit rauchenr Salzsäure in gelinder Wärme, so löst sich das Schwefelantimon d das Schwefelzinn, während das Schwefelarsen fast vollständig unlöst bleibt. Behandelt man es mit Ammon und verdampft die Lösung ter Zusatz eines Körnchens von kohlensaurem Natron, so lässt sich s dem Rückstande mit Cyankalium und Soda im Kohlensäurestrom cht ein Arsenspiegel erhalten (§. 132. 12). Die das Zinn und Antion enthaltende Lösung kann man nach Zusatz von etwas Chlornatrium rch Abdampfen auf dem Wasserbade concentriren und wie in 1. mit nk behandeln.

Bei grossem Antimonüberschuss kann man letztere auch mit derthalb-kohlensaurem Ammon im Ueberschuss versetzen und kochen. n erhält alsdann einen grossen Theil des Antimons in Lösung, wähnd wenig Antimonoxyd enthaltendes Zinnoxyd zurückbleibt. In sem kann nun das Zinn um so leichter nach der in 1. angegebenen thode nachgewiesen werden (Bloxam).

3. Digerirt man die gemengten Schwefelmetalle mit etwas festem, wöhnlichem anderthalbfach-kohlensaurem Ammon und Wasser in linder Wärme, so löst sich das Schwefelarsen, während Schwefeltimon und Schwefelzinn zurückbleiben. Aber auch diese Trennung nicht ganz vollständig; es gehen leicht Spuren von Schwefelantimon d Schwefelzinn in die Lösung über, während etwas Schwefelarsen Rückstande bleibt. Man muss daher das aus der alkalischen Lösung im Ansäuern mit Salzsäure niederfallende Schwefelarsen, namenth wenn es nur einige Flocken sind, nach dem Auswaschen mit Amn behandeln, die Lösung unter Zusatz eines Körnchens von kohlenurem Natron verdampfen und den Rückstand mit Cyankalium und da im Kohlensäurestrom schmelzen, um einen Arsenspiegel zu erlten, wenn man ganz sicher gehen will. Der in kohlensaurem Amn unlösliche Rückstand ist nach 2. zu behandeln.

4. Man löst Schwefelantimon, Schwefelzinn und Schwefelarsen unter hitzen zum Kochen in Schwefelnatrium, wobei jeder unnöthige Ueberuss zu vermeiden ist, und setzt Kupferoxyd*) zur Entschwefelung

*) Ein zu obigem Zwecke besonders geeignetes Kupferoxyd erhält man, indem n eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd eindampft, den Rückstand bis zur innenden Zersetzung erhitzt, die Masse zerreibt und dann unter Umrühren bei ht zu hoher Temperatur weiter erhitzt, bis das salpetersaure Kupferoxyd vollstänzersetzt ist.

in genügender Menge unter fortwährendem Kochen zu. Sobald das Schwefelkupfer sich als schweres Pulver zu Boden setzt und die überstehende Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt man letztere noch warm ab. Die Flüssigkeit, welche arsensaures, antimonsaures und zinnsaures Natron enthält, setzt — wenn viel Antimon vorhanden — beim Abkühlen antimonsaures Natron in Gestalt eines weissen, körnigen Niederschlages ab. Die abgekühlte Flüssigkeit vermischt man mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Volumen Alkohol, fällt so das noch gelöste antimonsaure Natron aus und sammelt dies nach einigem Stehen auf einem Filter, indem man das anfangs trübe Filtrat mehrmals zurückgiesst. Das klare Filtrat erhitzt man, bis der Alkohol entfernt ist, und versetzt es mit einer concentrirten Lösung von Chlorammonium im Ueberschuss. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so lässt derselbe erkennen, dass Zinn in grösserer Menge zugegen ist. Enthielt die Lösung auch Arsensäure, so enthält der Niederschlag auch diese theilweise oder vollständig. Ohne Rücksicht darauf, ob durch Salmiak ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, fügt man etwas Ammon zu und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, bis eine klare, oder nur noch durch weissliche Kieselsäure- und Thonerdeflocken getrübte Lösung entstanden ist. Fügt man zu dieser, wenn nöthig nach dem Filtriren, $^1/_3$ Volumen wässeriges Ammoniak, dann die §. 133. 8. genannte Magnesiamischung und lässt eine Stunde stehen, so scheidet sich das Arsen als arsensaure Ammonmagnesia aus, und säuert man die davon abfiltrirte Lösung mit Salzsäure an, so schlägt sich das Zinn als Zinnsulfid nieder (Berglund). Die Methode eignet sich besser zur Scheidung grösserer Mengen, als zur Entdeckung von Spuren der betreffenden Metalle.

5. Bei der Analyse von Metalllegirungen erhält man öfters Zinnoxyd, Sauerstoffverbindungen des Antimons und Arsensäure zusammen als in Salpetersäure unlöslichen Rückstand. Man schmelzt diesen am besten mit Natronhydrat im Silbertiegel, weicht mit Wasser auf, fügt (dem Volumen nach) $^1/_3$ Weingeist zu, filtrirt das ungelöst bleibende antimonsaure Natron ab und wäscht es mit schwachem Weingeist aus, dem man einige Tropfen einer Lösung von kohlensaurem Natron zugesetzt hat. Bei Anwesenheit von viel Zinn ist es zweckmässig, den Rückstand nochmals auf gleiche Art zu behandeln, um alles Zinn auszuziehen. — Das Filtrat säuert man mit Salzsäure an und fällt unter Erwärmen Zinn und Arsen als Schwefelmetalle. Erhitzt man diese im Schwefelwasserstoffstrom, so bleibt alles Zinn als Schwefelzinn zurück, während sich das Schwefelarsen verflüchtigt und in Ammon aufgefangen werden kann (H. Rose).

6. Dass man Arsen und Antimon auch durch Behandlung des bei der Marsh'schen Probe erhaltenen Spiegels mit Schwefelwasserstoff und Trennung der erzeugten Schwefelmetalle mit salzsaurem Gas scheiden und neben einander erkennen kann (§. 132. 10) rufe ich hier ins Gedächtniss, — aber auch nach folgenden Methoden lassen sich

on und Arsen, wenn sie als Wasserstoffverbindungen gemengt rennen. a) Man leitet die mit überschüssigem Wasserstoff geen Gase (nachdem man sie, um Chlorwasserstoff und Schwefelstoff zurückzuhalten, durch eine Röhre geführt hat, die mit verır Bleizuckerlösung benetzte Glassplitter enthält) in langsamem ɜ in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Das im Gase tene Antimon fällt fast vollständig als schwarzes Antimonsilber, ı, — [Ag_3 *Sb*], nieder, während das Arsen unter Silberreduction senige Säure in Lösung übergeht und in dieser durch vorsich-Zusatz von Ammon als arsenigsaures Silberoxyd oder — nach lung des überschüssigen Silbers durch Salzsäure — mittelst felwasserstoffs nachgewiesen werden kann. Da aber in die Lösung ıuch etwas Antimon übergeht, so darf man einen daraus durch felwasserstoff erhaltenen Niederschlag nie ohne weitere Prüfung ıwefelarsen betrachten. Die Prüfung erfolgt nach §. 132. 12. — n niedergefallenen, oft mit viel Silber gemengten Antimonsilber kt man das Antimon am leichtesten, wenn man den durch Ausı mit Wasser von arseniger Säure vollständig befreiten Nieder- mit Weinsteinsäure und Wasser zum Sieden erhitzt. Es löst ann nur das Antimon, und in der mit Salzsäure angesäuerten g lässt es sich durch Schwefelwasserstoff leicht entdecken (Lase, — A. W. Hofmann). — b) Man leitet die mit überschüssi-Vasserstoff gemengten Gase durch eine, kleine Stücke Kalihydrat ıdestens 3 bis 4 Zoll langer Schicht enthaltende, etwas weite hre. Das Kalihydrat zersetzt das Antimonwasserstoffgas und eht sich in Folge dessen mit einer metallglänzenden Schicht, rsenwasserstoffgas dagegen wird nicht zersetzt und kann somit ı aus dem Kalihydratrohre austretenden antimonfreien Gase leicht die Bildung von Flecken oder Ringen (§. 132. 10) oder durch Wirkung auf gelöstes salpetersaures Silberoxyd nachgewiesen ı (Dragendorff). c) Man leitet den sich ganz langsam entnden Gasstrom durch eine Mischung von 2 CC. Silberlösung petersaures Silberoxyd, 24 Wasser), 2 CC. concentrirter Salāure und 8 bis 10 CC. Wasser. Setzt sich der in der Lösung ıende schwarze Niederschlag ab, so kann die Einwirkung als ıt betrachtet werden. Man bringt nun in das die Flüssigkeit Niederschlag enthaltende Fläschchen Bromwasser im Ueber- oder behandelt mit Salzsäure unter Zusatz von so viel chlorı Kali, dass Chlor vorwaltet, filtrirt nach einiger Zeit ab, vernit Weinsteinsäure, Chlorammonium und Ammon im Ueberschuss, as jetzt als Arsensäure vorhandene Arsen als arsensaure Ammonsia aus (§. 133. 8), filtrirt nach längerem Stehen, säuert das mit Salzsäure an und fällt das Antimon mit Schwefelwasserstoff eichardt). (Enthielt bei den Methoden *a*, *b* und *c* die mit und verdünnter Schwefelsäure zusammengebrachte Flüssigkeit

auch Zinn, so findet sich dieses bei andauernder Einwirkung des Zinks als Metall abgeschieden. Giesst man daher die Zinklösung ab, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure, filtrirt und setzt Quecksilberchloridlösung zu, so lässt der entstehende Niederschlag von Quecksilberchlorür die Anwesenheit des Zinns erkennen.) d) Bringt man eine eine Sauerstoffverbindung des Arsens oder Chlorarsen enthaltende Lösung in einen Wasserstoff aus alkalischer Lösung entwickelnden Apparat, z. B. einen solchen, welcher Kalilauge und Aluminiumblech oder -draht enthält, und leitet das Gas durch Silberlösung, so ist eine entstehende Schwärzung für Arsen an und für sich entscheidend, weil unter diesen Umständen sich Antimonwasserstoff nicht bilden kann. e) Lässt man Arsen- oder Antimonwasserstoff auf Papier wirken, welches mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtet ist, so färben sich die benetzten Stellen des Papiers, z. B. bei Arsenwasserstoff und Verwendung einer Lösung, welche 1 Thl. salpetersaures Silberoxyd in 1 Thl. Wasser enthält, erst citronengelb, dann schwarz, bei Anwesenheit verdünnter Silberlösung sogleich schwarz u. s. w. Diese Reaction, bei der auch berücksichtigt werden muss, dass Schwefel- und Phosphorwasserstoff ähnliche Färbungen veranlassen, hat, seit dieselbe in die *Pharmacopoea Germanica*, *editio altera*, aufgenommen worden ist, eine sehr verschiedenartige Bearbeitung und Beurtheilung erfahren. Eine vollständige Zusammenstellung und kritische Prüfung der betreffenden Arbeiten hat H. Beckurts geliefert*). Ich muss mich hier damit begnügen, auf diese hinzuweisen.

7. Setzt man zu einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung, welche Arsensäure und Antimonsäure enthält, gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser und leitet nach einigen Minuten einen Luftstrom durch die Flüssigkeit, um den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs zu entfernen, so enthält der Niederschlag alles Antimon als Fünffach-Schwefelantimon, aber kein Arsen. Dieses kann man dann aus dem auf 70° C. erwärmten Filtrate durch Einleiten von Schwefelwasserstoff fällen (Bunsen).

8. Schliesslich mache ich noch für in Flammenreactionen geübte Chemiker auf die Methode von Bunsen**) aufmerksam, welche bestimmt ist in dem Niederschlage der drei Schwefelmetalle alle mittelst Flammenreactions- und Löthrohr-Versuchen nachzuweisen, sowie auf die hauptsächlich zum raschen Nachweis des Arsens in pharmaceutischen Präparaten bestimmten, zum Theil mikroskopischen Methoden von H. Hager, denen er die Namen Gutturalmethode***) und Kramatomethode†) gegeben hat, und auf welche ich hier ebenfalls nur hinweisen kann.

---

*) Pharmaceut. Centralhalle 1884, Nr. 17 u. f.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5, 378.
***) Pharmaceut. Centralhalle 1884. 277.
†) Das. 1884. 265.

9. Zinnoxydul und Zinnoxyd lassen sich in der Art neben einander erkennen, dass man eine Probe der beide enthaltenden Lösung mit Quecksilberchlorid, Goldchlorid oder einer Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid auf Oxydul, eine andere aber durch Eingiessen der nur wenig freie Säure enthaltenden Lösung in eine concentrirte heisse Lösung von schwefelsaurem Natron auf Oxyd prüft.

10. Antimonoxyd lässt sich neben Antimonsäure durch die §. 131. 10. angeführte Reaction, — Antimonsäure neben Antimonoxyd durch Behandeln des von anderen Substanzen freien Oxyds mit Salzsäure und Jodkalium (§. 131. 2 u. 3) entdecken.

11. Arsenige Säure und Arsensäure lassen sich in Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd von einander unterscheiden. Enthält der Niederschlag arsensaures und viel arsenigsaures Silberoxyd, so lässt sich ersteres nur dann erkennen, wenn man vorsichtig höchst verdünnte Salpetersäure tropfenweise hinzufügt, durch welche zunächst das gelbe arsenigsaure Silberoxyd gelöst wird. — Besser noch findet man kleine Mengen von Arsensäure neben arseniger Säure mittelst einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon (§. 133. 8), durch welches Mittel auch eine wirkliche Scheidung beider bewerkstelligt wird. — Arsenige Säure gibt sich neben Arsensäure schon dadurch zu erkennen, dass in der angesäuerten Lösung durch Schwefelwasserstoff ohne Erwärmen sogleich Fällung eintritt, was bei Arsensäure nicht der Fall ist; — leicht lässt sie sich auch an der durch arsenige Säure zu bewirkenden Reduction des Kupferoxyds in alkalischer Lösung entdecken; sowie daran, dass sich bei Anwesenheit von arseniger Säure aus der ammoniakalischen Lösung der Silbersalze beim Kochen metallisches Silber ausscheidet. — Soll die Schwefelungsstufe eines Schwefelarsens in einem Sulfosalze ermittelt werden, so kocht man die alkalische Lösung desselben mit Wismuthoxydhydrat, filtrirt von dem Schwefelwismuth ab und prüft, ob das Filtrat arsenige oder Arsensäure enthält. Dreifach- und Fünffach-Schwefelarsen werden unterschieden, indem man zunächst etwa beigemengten Schwefel mit Schwefelkohlenstoff vollständig auszieht, dann den Rückstand in Ammon löst, sofort salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss zufügt, das Schwefelsilber abfiltrirt und beobachtet, ob bei Zusatz von Salpetersäure arsenigsaures oder arsensaures Silberoxyd entsteht. Bei den beiden letztgenannten Prüfungen ist jedoch zu bemerken, dass sich Antheile des Arsens in dem Schwefelwismuth wie in dem Schwefelsilber finden (Waitz).

Besondere Reactionen der seltener vorkommenden Oxyde der sechsten Gruppe.

§. 135.

a. **Iridiumoxyd**, $Ir O_2$, — [$Ir O_2$]. Das Iridium kommt in Verbindung mit Platin und anderen Metallen in den Platinerzen, ferner namentlich als Osmiumiridium vor. Es wird in neuerer Zeit, legirt mit Platin, zu Tiegeln etc. verwendet. Dem Platin ähnliches, aber sprödes Metall, äusserst schwer schmelzbar, von 22,4 specif. Gew. — Compact oder durch Wasserstoff in der Glühhitze reducirt, löst es sich in keiner Säure, auch nicht in Königswasser (Unterschied von Gold und Platin); auf nassem Wege, etwa durch Ameisensäure, reducirt, oder legirt mit viel Platin, löst es sich in Königswasser zu Chlorid, $Ir Cl_2$, — [$Ir Cl_4$]. Schmelzendes *saures schwefelsaures Kali* oxydirt, aber löst nicht (Unterschied von Rhodium). Mit *Natronhydrat* bei Luftzutritt, oder mit salpetersaurem Natron geschmolzen, oxydirt es sich. Die entstandene Verbindung des Iridiumsesquioxyds, $Ir_2 O_3$, — [$Ir_2 O_3$], mit Natron löst sich theilweise in Wasser; erwärmt man sie mit Königswasser, so löst sie sich mit tief schwarzrother Farbe zu Iridiumchlorid, $Ir Cl_2$, — [$Ir Cl_4$], und Chlornatrium.

Behandelt man mit Chlornatrium gemischtes gepulvertes Iridium bei beginnender Rothgluth mit *Chlorgas*, so bildet sich Natrium-Iridiumchlorid, welches sich in Wasser mit tief rothbrauner Farbe löst. *Kalilauge*, im Ueberschuss zugesetzt, verwandelt die dunkle Farbe der Lösung in eine grünliche, gleichzeitig schlägt sich etwas braunschwarzes Kalium-Iridiumchlorid nieder. Erhitzt man die Lösung und setzt sie längere Zeit der Luft aus, so färbt sie sich anfangs röthlich, später lasurblau (charakteristischer Unterschied von Platin), verdampft man zur Trockne und behandelt mit Wasser, so bleibt ein blauer Niederschlag von Iridiumoxyd, $Ir O_2$, — [$Ir O_2$], ungelöst, die Flüssigkeit ist farblos. — *Schwefelwasserstoff* entfärbt zuerst die Auflösungen des Chlorids, es bildet sich unter Schwefelabscheidung Sesquichlorid, $Ir_2 Cl_3$, — [$Ir_2 Cl_6$], später schlägt sich braunes Schwefeliridium nieder. *Schwefelammonium* fällt denselben Niederschlag, er löst sich im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht. *Chlorkalium* fällt Kaliumiridiumchlorid als schwarzrothes, in einer concentrirten Lösung von Chlorkalium nicht lösliches, krystallinisches Pulver. *Chlorammonium* fällt aus concentrirteren Lösungen Ammonium-Iridiumchlorid in Gestalt eines schwarzrothen, aus mikroskopischen Octaëdern bestehenden, in concentrirter Salmiaklösung nicht löslichen Pulvers. Ammonium- wie Kaliumiridiumchlorid färbt sich, namentlich in heisser Lösung, bei Zusatz *salpetrigsauren Kalis* olivengrün, indem Ammonium- oder Kalium-Iridiumsesquichlorid entsteht, $2 (K Cl, Ir Cl_2) + K O, N O_3 = 3 K Cl, Ir_2 Cl_3 + N O_4$, — [$2 (2 K Cl, Ir Cl_4) + 2 K N O_2 = 6 K Cl, Ir_2 Cl_6 + 2 N O_2$]; beim Erkalten krystallisirt dasselbe heraus. Beim Erhitzen oder Abdampfen mit einem Ueberschuss von salpetrigsaurem Kali färbt sich die grüne Lösung gelb und lässt dann beim Kochen eine weisse, in Wasser und Salzsäure kaum lösliche Verbindung fallen (wesentlicher Unterschied und Grundlage einer Trennungsmethode von Platin) (Gibbs). — Löst man Iridiumsalmiak durch Sieden mit Wasser und fügt *Oxalsäure* zu, so tritt Reduction des Iridiumchlorids zu Sesquichlorid ein, weshalb die Lösung beim Erkalten klar bleibt

aterschied von Platin) (C. Lea). Kocht man Iridiumchloridlösung mit nnchlorür, fügt Kali im Ueberschuss zu und erhitzt, so entsteht ein lederbiger Niederschlag. *Eisenvitriol* entfärbt, aber fällt nicht, *Zink* scheidet warzes Iridium ab. — Suspendirt man Iridiumoxyd in einer Lösung von wefligsaurem Kali, sättigt mit *schwefliger Säure* und kocht unter Erlerung des verdampfenden Wassers, bis alle freie schweflige Säure ausrieben ist, so geht alles Iridium in unlösliches schwefligsaures Iridiumoxyd r (während beigemengtes Platinoxyd als schwefligsaures Platinoxydul-Kali der Lösung bleibt) (C. Birnbaum). — Mit *Soda* geglüht liefern Iridiumbindungen in der oberen Oxydationsflamme Metall, welches — zerrieben — u, nicht glänzend, nicht ductil ist.

b. **Oxyde des Molybdäns.** Das Molybdän kommt nicht verbreitet l nur in mässiger Menge in der Natur vor, namentlich als Schwefellybdän und als molybdänsaures Bleioxyd (Gelbbleierz). Seit der Einführung molybdänsauren Ammons als Entdeckungs- und Bestimmungsmittel der osphorsäure hat das Molybdän für die praktische Chemie grössere Wichtigt erlangt. Das Molybdän ist zinnweiss, hart, beim Erhitzen an der ft oxydirbar, in Salpetersäure und Königswasser leicht löslich, überaus wer schmelzbar. Das Molybdänoxydul, MoO, — $[Mo\,O]$, und das squioxyd, Mo_2O_3, — $[Mo_2\,O_3]$, sind schwarz, das Oxyd, MoO_2, — $[Mo\,O_2]$, dunkelbraun oder dunkelviolett. Alle gehen an der Luft erhitzt oder t Salpetersäure behandelt in Molybdänsäure, MoO_3, — $[Mo\,O_3]$, über. se stellt eine weisse, poröse Masse dar, welche sich in Wasser zu feinen hüppchen zertheilt, auch in geringem Grade löst; sie schmilzt in Rothhhitze, verflüchtigt sich in geschlossenen Gefässen erst bei sehr hoher mperatur, an der Luft schon in Rothgluth und sublimirt zu durchsichtigen ttchen und Nadeln. Beim Glühen im Wasserstoffstrome erhält man erst Oxyd, llich bei starkem und andauerndem Glühen Metall. Die ungeglühte Säure t sich in Säuren. Die Lösungen sind farblos, die salzsaure Lösung färbt h in Berührung mit *Zink* bald, bei Zusatz von *Zinnchlorür* sofort, und ar je nach gegenseitigem Verhältniss und Concentration blau, grün oder un, — durch Digestion mit *Kupfer* färbt sich die schwefelsaure Lösung u, die salzsaure Lösung braun. Die Reaction tritt oft erst nach einiger Zeit . Mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von *schwefelsaurem Eisenoxydul* bt saure Lösungen dauernd blau. In mit Salzsäure angesäuerten Lösungen eugt *Ferrocyankalium* einen rothbraunen Niederschlag, *Galläpfelaufguss* bt die Lösungen molybdänsaurer Alkalien tief roth, ins Braune spielend, t man Salzsäure zu, so entsteht ein brauner Niederschlag oder eine solche rbung. Wenig *Schwefelwasserstoff* färbt saure Lösungen blau, mehr fällt unschwarz; die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint fangs grün. Beim Stehen, Erwärmen und wiederholten Einleiten von hwefelwasserstoff schlägt sich aber endlich, wenn auch schwer, alles Modän als braunschwarzes Dreifach-Schwefelmolybdän, MoS_3, — $[Mo\,S_3]$, der. Der Niederschlag löst sich in alkalischen Schwefelmetallen; Säuren llagen aus den entstandenen Sulfosalzen Schwefelmolybdän nieder; Ermen begünstigt die Abscheidung. Kochende Oxalsäurelösung greift Schwefellybdän nicht an (Trennungsmittel von auf nassem Wege dargestelltem Zinnfid, welches sich darin löst) (Clarke). Beim Glühen an der Luft oder rch Erhitzen mit Salpetersäure geht das Schwefelmolybdän in Molybdänre über. Versetzt man eine Molybdänsäure enthaltende Lösung mit odankalium und etwas Salzsäure, so färbt sie sich nicht, fügt man

aber etwas Zink hinzu, so tritt Reduction und in Folge dessen Bildung von dem Oxyd oder auch dem Sesquioxyd entsprechenden Molybdän-Rhodaniden ein; die Flüssigkeit färbt sich durch diese carminroth. Phosphorsäurezusatz vernichtet die Reaction nicht (Unterschied von Eisenrhodanid), beim Schütteln der rothen Flüssigkeit mit Aether lösen sich die Rhodanide im Aether und es bildet sich daher eine rothe Aetherschicht (C. D. Braun).

Die Molybdänsäure wird von den Lösungen *reiner* und *kohlensaurer Alkalien* leicht aufgenommen; aus den concentrirten Lösungen fällt *Salpetersäure* oder *Salzsäure* Molybdänsäure, welche sich bei grösserem Säurezusatz wieder löst. Die Lösungen der molybdänsauren Alkalien werden durch *Schwefelwasserstoff* gelb gefärbt und geben dann auf Zusatz von Säuren einen braunschwarzen Niederschlag. Versetzt man eine Lösung von Molybdänsäure in überschüssigem Ammoniak mit *gelbem Schwefelammonium* und erhitzt einige Zeit zum Kochen, so bildet sich, wenn das Schwefelammonium nicht in zu grossem Ueberschuss vorhanden, ausser einem braunschwarzen Niederschlage eine dunkelrothe Lösung von grosser Farbenintensität. — Das Verhalten der Molybdänsäure zu *Phosphorsäure* und Ammon siehe §. 142. 10.

Tupft man etwas *concentrirte Schwefelsäure* auf ein muldenförmig gebogenes Platinblech, bringt eine kleine Menge Pulver von Molybdänsäure oder einem molybdänsauren Salz hinzu, erhitzt bis zu lebhaftem Dampfen, lässt erkalten und setzt ein wenig Weingeist zu oder haucht wiederholt auf das Platinblech, so tritt intensive Blaufärbung der Schwefelsäure ein (v. Kobell, Schön, Maschke). Bei Anwesenheit von Antimonsäure und von viel Zinnoxyd muss man das Gemenge erst mit Phosphorsäure zur Trockne verdampfen, bevor man mit Schwefelsäure erhitzt (Maschke).

Erhitzt man Molybdänsäure auf der Kohle in der *Oxydationsflamme*, so verflüchtigt sie sich. Die Kohle beschlägt sich mit einem gelben, oft krystallinischen, beim Erkalten weissen Pulver. In der *Reductionsflamme* entsteht metallisches Molybdän, welches beim Abschlämmen der Kohle als graues Pulver erhalten wird. Schwefelmolybdän liefert in der Oxydationsflamme schweflige Säure und die Kohle beschlagende Molybdänsäure. Erhitzt man Molybdänsäure oder ein molybdänsaures Salz mit kohlensaurem Natron kurze Zeit in einer Platinspirale, löst in wenigen Tropfen Wasser unter Erwärmen und lässt die Lösung von Filtrirpapierstreifchen aufsaugen, so geben diese beim Betröpfeln mit Salzsäure und Ferrocyankalium, mit Zinnchlorür, wie mit Schwefelammonium und Salzsäure die Molybdänsäure zu erkennen (Bunsen).

c. Oxyde des Wolframs. Das Wolfram (Scheel, Tungsteinmetall) kommt nicht verbreitet und nur in sehr mässiger Menge in der Natur vor. Die häufigsten Wolframmineralien sind der Tungstein (wolframsaurer Kalk) und der Wolfram (wolframsaures Eisen- und Manganoxydul). Das Wolfram, durch Reduction der Wolframsäure mittelst Wasserstoffs in starker Glühhitze dargestellt, ist ein eisengraues Pulver, sehr schwer schmelzbar. Das pulverförmige geht, an der Luft geglüht, in Wolframsäure, WO_3, — [WO_3], — im Strome luftfreien, trocknen Chlorgases geglüht, in sublimirendes, schwarzviolettes Chlorid, WCl_3, — [WCl_6], welches in der Regel niedrige Chloride und zuweilen Oxychlorid enthält, über. Mit Wasser erhitzt, zersetzt sich das Chlorid unter Bildung von Wolframsäurehydrat. — Säuren, selbst Königswasser, lösen das Wolfram nicht oder kaum, ebenso wenig wird es von Kalilauge, wohl aber von mit unterchlorigsaurem Alkali versetzter aufgenommen. Das Wolframoxyd, WO_2, — [WO_2], ist braun, geht, bei Luftzutritt stark geglüht, in Wolframsäure über. Die Wolframsäure ist citronengelb, heiss dunkelorange,

uerbeständig, unlöslich in Wasser und Säuren. Sie bildet mit Wasser und usen zwei Reihen von Verbindungen: wolframsaure und metawolframsaure. eim Schmelzen der Wolframsäure mit saurem schwefelsaurem Kali und Bendeln der Schmelze mit Wasser erhält man anfangs eine saure, keine 'olframsäure enthaltende Lösung. Nach deren Entfernung löst sich der aus olframsaurem Kali mit stark vorwaltender Wolframsäure bestehende Rückand, und zwar dann vollständig, wenn man dem Wasser kohlensaures Amon zusetzt (Unterschied und Trennungsmittel von Kieselsäure). Beim hmelzen mit kohlensauren Alkalien entstehen leicht, beim Kochen mit den ösungen derselben schwerer, in Wasser lösliche wolframsaure Alkalien. *alzsäure*, *Salpetersäure* und *Schwefelsäure*, in genügender Menge zugefügt, llen die Lösungen der wolframsauren Alkalien weiss; die Niederschläge erden beim Kochen gelb und sind im Ueberschusse der Säuren unlöslich Jnterschied von Molybdänsäure), in Ammon aber löslich. Sie lösen sich — ach Abgiessen der Säure — auch bei andauerndem Behandeln mit Wasser. 'erdampft man mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne und behandelt den uf 120⁰ C. erhitzten Rückstand mit verdünnter Salzsäure, so bleibt die Volframsäure zurück. Phosphorsäure fällt nicht. Sie verwandelt die Wolframiure rasch in Metawolframsäure und hindert in Folge dessen auch die Fällng durch andere Säuren. *Chlorbaryum*, *Chlorcalcium*, *essigsaures Bleioxyd*, *alpetersaures Silberoxyd*, *salpetersaures Quecksilberoxydul* fällen weiss, *Ferrocyankalium* färbt bei Zusatz von etwas Säure tief braunroth, nach iniger Zeit entsteht ein gleichgefärbter Niederschlag, *Galläpfeltinctur* fällt ei Zusatz von etwas Säure braun, *Schwefelwasserstoff* fällt die sauren Lösunen kaum irgend, *Schwefelammonium* fällt die Lösung der wolframsauren lkalien nicht, beim Ansäuern der überschüssiges Schwefelammonium entaltenden Lösung schlägt sich hellbraunes, mit Schwefel gemengtes Schwefelrolfram, WS_3, — [WS_3], nieder, welches in reinem Wasser etwas, in Salze nthaltendem kaum löslich ist. *Zinnchlorür* bewirkt einen gelben Niederchlag, säuert man mit Salzsäure an und erhitzt, so wird derselbe schön lau (sehr empfindliche und charakteristische Reaction). Versetzt man die ösung der wolframsauren Alkalien mit concentrirter Salzsäure, besser noch it überschüssiger Phosphorsäure, und fügt *Zink* zu, so erhält man schön laue Färbung. Die in der salzsauren Lösung erzeugte Blaufärbung geht vorbergehend in Roth, dann in Braunschwarz über. *Schwefelsaures Eisenxydul* fällt ockerfarben, der Niederschlag wird durch Säuren nicht blau Jnterschied von Molybdänsäure). — Die metawolframsauren Salze sind eist in Wasser löslich. Schwefel-, Salz- und Salpetersäure scheiden daraus ei andauerndem Kochen das Hydrat der gewöhnlichen Wolframsäure aus. — *Phosphorsalz* löst Wolframsäure. Die Perle, der Oxydationsflamme ausesetzt, erscheint klar, farblos bis gelblich, in der Reductionsflamme nimmt e rein blaue und bei Eisenvitriolzusatz blutrothe Farbe an. Mit sehr wenig *oda* im Kohlengrübchen der inneren Flamme ausgesetzt, erhält man abhlämmbares Wolframpulver. Schmelzt man in der Platinspirale Wolframure mit kohlensaurem Natron, erwärmt mit einigen Tropfen Wasser und sst die Flüssigkeit von Filtrirpapierstreifchen aufsaugen, so geben diese eim Befeuchten mit Salzsäure und Erwärmen durch Gelbfärbung, beim etupfen mit Zinnchlorür und Erwärmen durch Bläuung Wolframsäure u erkennen. Schwefelammonium färbt das Papier weder für sich noch ach Zusatz von Salzsäure, es nimmt aber beim Erwärmen blaue oder grüne ärbung an (Bunsen). — Die in Wasser unlöslichen wolframsauren Salze önnen meist durch Digestion mit Säuren zersetzt werden. Das Mineral

Wolfram, welches von Säuren schwer angegriffen wird, schmelzt man mit kohlensaurem Alkali. Wasser nimmt dann aus der Schmelze wolframsaures Alkali auf.

d. **Oxyde des Tellurs.** Das **Tellur kommt gediegen, mit anderen Metallen legirt und als tellurige Säure in kleiner Menge und geringer Verbreitung** vor. **Weisses, sprödes, leicht schmelzbares Metall, in einer Glasröhre** sublimirbar, an der **Luft erhitzt mit grünlichblauer Flamme verbrennend** unter Verbreitung **dicker weisser Dämpfe von telluriger Säure. Das Tellur** löst sich nicht in **Salzsäure, leicht in Salpetersäure zu telluriger Säure,** TeO_2, — [TeO_2]. **In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich gepulvertes Tellur mit Purpurfarbe, bei Wasserzusatz fällt es wieder nieder. Die** tellurige Säure ist weiss, **in gelinder Glühhitze zur gelben Flüssigkeit** schmelzbar, an der Luft in **starker Glühhitze flüchtig, bildet kein krystallinisches** Sublimat. Die wasserfreie Säure löst sich **leicht in Salzsäure, wenig** in Salpetersäure, **leicht in Kalilauge, langsam in Ammon, fast nicht in Wasser.** Das Hydrat der tellurigen Säure ist **weiss, in kaltem Wasser merklich, in** Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich. **Aus den sauren Lösungen fällt** bei Wasserzusatz weisses Hydrat nieder; **aus der salpetersauren Lösung** scheidet sich nach einiger Zeit schon so **fast alle tellurige Säure krystallinisch** aus. *Reine* und *kohlensaure Alkalien* **fällen aus der salzsauren Lösung weisses** Hydrat, im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich, — *Schwefelwasserstoff* fällt saure Lösungen braun (Farbe ähnlich der des Zinnsulfürs), der Niederschlag, TeS_2, — [TeS_2], löst sich in Schwefelammonium sehr leicht. *Schwefligsaures Natron, Zinnchlorür, Zink* fällen schwarzes metallisches Tellur. Erhitzt man eine Lösung von telluriger Säure in überschüssiger Kali- oder Natronlauge mit *Traubenzucker*, so scheidet sich ebenfalls das Tellur als Metall ab (Stolba). — In einer Mischung von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammon erzeugt tellurige Säure einen weissen Niederschlag. Derselbe ist nicht krystallinisch (Unterschied von seleniger Säure). (Hilger, v. Gerichten.) — Tellursäure, TeO_3, — [TeO_3], bildet sich beim Schmelzen des Tellurs oder tellurigsaurer Verbindungen mit salpetersauren und kohlensauren Alkalien. Die Schmelze ist in Wasser löslich, sie bleibt beim Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte klar, beim Kochen aber entwickelt sich Chlor, es entsteht tellurige Säure, und die Lösung wird daher jetzt, wenn der Säureüberschuss nicht zu gross ist, durch Wasser gefällt.

Schmelzt man Tellur, Schwefeltellur oder eine Sauerstoffverbindung des Tellurs mit *Cyankalium* im Wasserstoffstrom, so bildet sich Tellurcyankalium. Die Schmelze löst sich in Wasser, ein Luftstrom aber fällt daraus alles Tellur (Unterschied und Mittel der Trennung von Selen). — Uebergiesst man fein gepulvertes Tellur oder Tellurerz, z. B. Tellurgold, in einem Porzellanschälchen mit ein wenig Wasser, setzt etwas metallisches Quecksilber hinzu und bringt dann auf dieses ein wenig *Natriumamalgam*, so färbt sich das Wasser sofort, in Folge sich lösenden Tellurnatriums, schön violett (G. Küstel). — Nach Bunsen auf trocknem Wege geprüft (S. 31) zeigen Tellurverbindungen im oberen Reductionsraume fahlblaue *Flammenfärbung*, während der darüber befindliche Oxydationsraum grün erscheint. Die Verflüchtigung ist von keinem Geruch begleitet. — Der *Reductionsbeschlag* ist schwarz, mit schwarzbraunem Anflug, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, carminrothe Lösung gebend. Der *Oxydationsbeschlag* ist weiss, wenig sichtbar, Zinnchlorür färbt ihn durch ausgeschiedenes Tellur schwarz. Im *Kohlenstäbchen* mit *Soda* erhitzt, liefern Tellurverbindungen Tellurnatrium, das auf blankem Silber befeuchtet einen schwarzen Fleck erzeugt und, wenn die Probe viel Tellur ent-

ielt, mit Salzsäure unter Ausscheidung von Tellur Geruch nach Tellurasserstoff verbreitet.

e. **Oxyde des Selens.** Das Selen kommt in Form von Selenmetallen parsam in der Natur vor. Man findet es zuweilen im Flugstaub von Kiesöstöfen, auch im Nordhäuser Vitriolöl. Dem Tellur einerseits, dem Schwefel nderenseits nahe stehendes Element. Geschmolzen grauschwarz, bei höherer emperatur flüchtig, sublimirbar, an der Luft erhitzt unter Verbreitung eines harakteristischen Geruches nach faulen Rettigen zu seleniger Säure, SeO_2, — $[SeO_2]$, verbrennend. Das Selen löst sich in Schwefelkohlenstoff. Die Lösung zeugt mit Quecksilber in Berührung schwarzes Selenquecksilber. Concentirte Schwefelsäure löst das Selen ohne es zu oxydiren, beim Verdünnen fällt in rothen Flocken nieder. Salpetersäure und Königswasser lösen Selen zu eleniger Säure. Diese geht bei etwa 200° C. in ein tief gelbes Gas über, ellt sublimirt weisse vierseitige Nadeln, als Hydrat dem Salpeter ähnliche rystalle dar. Beide lösen sich leicht in Wasser zu stark sauren Flüssigeiten. — Von den neutralen Salzen sind nur die der Alkalien in Wasser slich, die Lösungen reagiren alkalisch; alle selenigsauren Salze lösen sich Salpetersäure leicht, nur das Blei- und Silbersalz schwierig. — In der ösung der selenigen Säure oder ihrer Salze erzeugt *Schwefelwasserstoff* (bei egenwart freier Salzsäure) einen in der Kälte gelben, beim Erwärmen rothelben, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag von Schwefelelen (?), — *Chlorbaryum* (wenn vorhandene freie Säure abgestumpft wird) inen weissen, in Salz- oder Salpetersäure löslichen Niederschlag von selenigaurem Baryt, — *Zinnchlorür* oder *schweflige* Säure bei Zusatz von Salzäure einen rothen, in der Wärme grauen Niederschlag von Selen. *Metallishes Kupfer* beschlägt sich in einer heissen, salzsauren, etwas selenige Säure nthaltenden Flüssigkeit sogleich schwarz; bleibt die Flüssigkeit einige Zeit ber dem Kupfer stehen, so färbt sie sich hellroth von ausgeschiedenem elen (Reinsch). In einer Mischung von *Chlormagnesium*, Chlorammonium nd Ammon bewirkt selenige Säure, meist erst nach einiger Zeit, einen farbosen, krystallinischen, in Säuren löslichen Niederschlag von selenigsaurer Magnesia (Hilger, v. Gerichten). — Selensäure, SeO_3, — $[SeO_3]$, entsteht eim Erhitzen von Selen oder von Selenverbindungen mit kohlensauren und alpetersauren Alkalien. Die Schmelze löst sich in Wasser, die Lösung bleibt it Salzsäure angesäuert klar, damit eingekocht entwickelt sie Chlor, während ie Selensäure in selenige Säure übergeht. — Schmelzt man Selen oder Selenerbindungen mit *Cyankalium* im Wasserstoffstrom, so bildet sich Selenyankalium, aus dem sich das Selen nicht (wie das Tellur) durch Lufteinirkung, wohl aber nach Zusatz von Salzsäure bei längerem Kochen abheidet. Nach S. 31 geprüft, liefern Selenverbindungen rein kornblumenblaue *lammenfärbung*, bei der *Verflüchtigung* und Verbrennung der Dämpfe entickelt sich der oben erwähnte faulige Selengeruch; der *Reductionsbeschlag* t ziegelroth bis kirschroth, gibt mit concentrirter Schwefelsäure eine hmutziggrüne Lösung. Der *Oxydbeschlag* ist weiss und wird mit Zinnhlorür betupft roth von ausgeschiedenem Selen. Im *Soda-Kohlenstäbchen* ildet sich Selennatrium, welches, auf Silber befeuchtet, schwarzes Selenlber und mit Säuren Selenwasserstoff liefert.

B. Verhalten der Säuren und ihrer Radicale.

§. 136.

Die Reagentien, welche zur Ausmittelung der Säuren dienen, zerfallen wie die, welche wir zur Auffindung der Basen benutzen, in allgemeine oder auf die Gruppe hindeutende, und in specielle, das heisst solche, welche die einzelnen Säuren erkennen lassen. Die Bestimmung und Abgrenzung der Gruppen lässt sich bei den Säuren kaum mit der Schärfe vornehmen, mit welcher dies bei den Basen möglich war.

Die zwei Hauptabtheilungen, in welche die Säuren zerfallen, sind die der anorganischen und die der organischen Säuren. Die Charakterisirung dieser Abtheilungen nehmen wir hier in der Art vor, welche für analytische Zwecke die geeignetste ist, und ohne Rücksichtnahme auf theoretische Betrachtungsweisen. Wir gründen nämlich die Unterscheidung auf das Verhalten in höherer Temperatur und rechnen alle diejenigen Säuren zu den organischen, deren Salze (insbesondere die mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis) beim Glühen unter Kohleabscheidung zersetzt werden. Es hat dieses Merkmal den Vorzug, dass es leicht in die Augen fällt und durch einen höchst einfachen vorläufigen Versuch sogleich über die Hauptabtheilung, in welche die Säure zu rechnen ist, Gewissheit gibt. — Die Salze der organischen Säuren mit alkalischer und alkalisch erdiger Basis gehen bei gelindem Glühen in kohlensaure Verbindungen über.

Wie es bei den Basen geschehen ist, so soll auch hier eine Totalübersicht aller in das Buch aufgenommenen Säuren der Betrachtung der einzelnen vorangehen.

I. Anorganische Säuren.

Erste Gruppe:

Abtheilung a. Chromsäure, (schweflige und unterschweflige Säure, Jodsäure).

Abtheilung b. Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

Abtheilung c. Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, (phosphorige Säure).

Abtheilung d. Kohlensäure, Kieselsäure.

Zweite Gruppe:

Chlor und Chlorwasserstoffsäure, Brom und Bromwasserstoffsäure, Jod und Jodwasserstoffsäure, Cyan und Cyanwasserstoffsäure nebst Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefel und Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige, unterchlorige, chlorige, unterphosphorige Säure).

Dritte Gruppe:

Salpetersäure, Chlorsäure, (Ueberchlorsäure).

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe:

Oxalsäure, Weinsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, (Traubensäure).

Zweite Gruppe:

Bernsteinsäure, Benzoësäure.

Dritte Gruppe:

Essigsäure, Ameisensäure, (Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure).

Den gesperrt gedruckten Säuren begegnet man bei Untersuchung von Mineralien, von Gewässern, Pflanzenaschen, Industrieproducten, Nahrungsmitteln, Genussmitteln, Gebrauchsgegenständen, Arzneimitteln etc. häufiger, den eingeklammerten, nicht gesperrt gedruckten dagegen seltener.

I. Anorganische Säuren.

§. 137.

Erste Gruppe.

Säuren, welche durch Chlorbaryum aus neutralen Lösungen gefällt werden.

Wir bringen diese Gruppe der Uebersichtlichkeit wegen in vier Abtheilungen und unterscheiden:

a. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung zerlegt werden, auf die man deswegen schon bei der Prüfung auf Basen hingewiesen wird, nämlich Chromsäure, (schweflige und unterschweflige Säure, letztere, weil sie schon bei Zusatz von Salzsäure zur Lösung eines ihrer Salze zersetzt und erkannt wird, sowie Jodsäure *).

b. Säuren, welche durch Schwefelwasserstoff in saurer Auflösung nicht zersetzt werden, und deren Barytverbindungen in Salzsäure unlöslich sind: Schwefelsäure, (Kieselfluorwasserstoffsäure).

*) In der ersten Abtheilung der ersten Gruppe der Säuren würden auch alle Sauerstoffverbindungen von ausgesprochen saurem Charakter aufzuführen sein, welche in der sechsten Gruppe der Metalloxyde bereits abgehandelt worden sind (Arsensäure, Antimonsäure, selenige Säure etc.). Da aber ihr Verhalten zu Schwefelwasserstoff eher eine Verwechselung derselben mit anderen Metalloxyden als mit anderen Säuren veranlasst, so schien es zweckmässiger, diese gewissermaassen auf der Grenze zwischen Basen und Säuren stehenden Verbindungen bei den Metalloxyden zu besprechen.

c. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden und deren Barytverbindungen in Salzsäure scheinbar ohne Zersetzung löslich sind, insofern die Säuren aus der salzsauren Lösung durch Erhitzen oder Eindampfen nicht vollständig abgeschieden werden können: Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, (phosphorige Säure). (Die Oxalsäure wird, wenngleich sie auch bei den organischen Säuren eingereiht werden soll, hier angeführt, weil das Verhalten ihrer Salze, beim Glühen ohne eigentliche Verkohlung zerlegt zu werden, sie leicht als organische Säure übersehen lässt.)

d. Säuren, welche von Schwefelwasserstoff in saurer Lösung nicht zerlegt werden, und deren Barytsalze in Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung der Säure löslich sind: Kohlensäure, Kieselsäure.

Erste Abtheilung
der ersten Gruppe der anorganischen Säuren.

§. 138.

Chromsäure, CrO_3, — [CrO_3].

1. Die Chromsäure stellt eine scharlachrothe, krystallinische Masse oder deutliche, nadelförmige Krystalle dar. Beim Glühen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff. An der Luft zerfliesst sie schnell, in Wasser löst sie sich mit dunkelrothgelber, selbst bei sehr bedeutender Verdünnung sichtbarer Farbe.

2. Die chromsauren Salze sind alle roth oder gelb, grösstentheils in Wasser unlöslich. Sie werden zum Theil beim Glühen zersetzt. Die mit alkalischen Basen sind in Wasser löslich, im neutralen Zustande feuerbeständig; die Lösungen der neutralen chromsauren Alkalien sind gelb, die der sauren rothgelb. Die Färbungen sind bis zu grosser Verdünnung sichtbar. Die gelbe Farbe der Lösung einer neutralen Salzes geht bei Zusatz einer Säure in Folge der Bildung sauren Salzes in eine rothgelbe über.

3. *Schwefelwasserstoff* auf die angesäuerte Lösung eines chromsauren Salzes wirkend, veranlasst zunächst eine bräunliche, dann eine durch das entstandene Chromoxydsalz bedingte grüne Färbung der Lösung, unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel, wodurch die Flüssigkeit ein milchiges Ansehen erhält: $KO, 2CrO_3 + 4(HO, SO_3) + 3HS = KO, SO_3 + Cr_2O_3, 3SO_3 + 7HO + 3S$, — [$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 + 3H_2S = K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3S$]. Erwärmen begünstigt die Einwirkung, ein Theil des Schwefels geht alsdann in Schwefelsäure über.

4. *Schwefelammonium*, einer Lösung von saurem chromsaurem kali im Ueberschuss zugesetzt, bewirkt sofort einen bräunlich-grau-inen Niederschlag von hydratischem chromsaurem Chrom-yd; beim Kochen scheidet sich alles Chrom als grünes Chromoxyd-drat aus. In einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali entsteht fangs nur eine dunkelbräunliche Färbung, bald aber scheidet sich : bräunlich-graugrüne, beim Kochen grün werdende Niederschlag aus.

5. Die Chromsäure kann auch durch Anwendung vieler anderer ttel zu Oxyd reducirt werden, namentlich durch *schweflige Säure*, rch Erhitzen mit concentrirter *Chlorwasserstoffsäure*, oder auch mit dünnterer bei Zusatz von Alkohol (wobei Chloräthyl und Aldehyd weichen), durch metallisches *Zink* bei Gegenwart von Salz- oder wefelsäure, durch Erhitzen mit *Weinsteinsäure*, *Oxalsäure* u. s. w. e diese Reactionen sind durch den Uebergang der rothen oder gelben rbe der Lösung in die grüne, beziehungsweise violette des Oxyd-zes sehr deutlich charakterisirt.

6. *Chlorbaryum* erzeugt in der wässerigen Lösung chromsaurer ze einen gelblichweissen, in verdünnter Salzsäure und Salpetersäure lichen Niederschlag von chromsaurem Baryt, BaO, CrO_3, — $[BaCrO_4]$.

7. *Salpetersaures Silberoxyd* bringt in der wässerigen Lösung itraler chromsaurer Salze einen dunkelpurpurrothen, in Salpetersäure l in Ammon löslichen Niederschlag von chromsaurem Silber-yd, AgO, CrO_3, — $[Ag_2CrO_4]$, oder in schwach sauren Lösungen von eifach-chromsaurem Silberoxyd, $AgO, 2CrO_3$, — $[Ag_2Cr_2O_7]$, vor.

8. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der wässerigen oder essigsauren ung eines chromsauren Salzes chromsaures Bleioxyd, PbO, CrO_3, $[PbCrO_4]$, als gelben, in Kalilauge wie Natronlauge löslichen, in lünnter Salpetersäure schwer löslichen, in Essigsäure unlöslichen derschlag. Beim Erwärmen mit Alkalien geht das gelbe neutrale : in basisches rothes, $2PbO, CrO_3$, — $[PbCrO_4 + PbO]$, über.

9. Ueberschichtet man eine ganz verdünnte saure Lösung von *sserstoffhyperoxyd* *) (etwa 6 bis 8 CC.) mit etwas Aether (etwa :r $1/2$ Cm hohen Schicht) und fügt eine Chromsäure enthaltende ssigkeit hinzu, so färbt sich zunächst die Wasserstoffhyperoxyd-ing schön blau. Kehrt man das mit dem Daumen verschlossene

*) Die Wasserstoffhyperoxydlösung erhält man leicht, indem man ein Stückchen umhyperoxyd von der Grösse einer Erbse mit etwas Wasser zerreibt und die e unter Umrühren in eine Mischung von etwa 30 CC. Salzsäure und 120 CC. ser einträgt. Die Lösung hält sich lange Zeit, ohne Zersetzung zu erleiden. In ngelung von Baryumhyperoxyd verwendet man das unreine Natriumhyperoxyd, man es erhält, wenn man ein Stückchen Natrium in einem Porzellanschälchen zt, bis es sich entzündet und dann ruhig verbrennen lässt.

Röhrchen einige Male um, ohne stark zu schütteln, so verliert die Lösung die blaue Farbe, der Aether dagegen wird blau. Letztere Erscheinung ist besonders charakteristisch. 1 Thl. chromsaures Kali in 40000 Thln. Wasser liefert noch eine erkennbare Reaction (Storer), anwesende Vanadinsäure beeinträchtigt die Empfindlichkeit wesentlich (Werther, Journ. f. prakt. Chem. 83. 195). Die Blaufärbung ist durch Ueberchromsäure, Cr_2O_7, — [Cr_2O_7], bedingt. Nach einiger Zeit tritt Reduction derselben zu Oxyd und somit Entfärbung des Aethers ein.

10. Werden unlösliche chromsaure Salze mit *kohlensaurem Natron* unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali geschmolzen und die Masse mit Wasser behandelt, so erhält man eine von dem darin gelösten chromsauren Alkali gelb gefärbte Lösung, welche bei Zusatz einer Säure rothgelb wird. Die Oxyde bleiben rein oder als kohlensaure Salze zurück.

11. Beim Behandeln mit *Phosphorsalz* oder *Borax* in der Löthrohrflamme verhalten sich die Verbindungen der Chromsäure wie die des Chromoxyds.

12. Sehr geringe Mengen Chromsäure lassen sich in wässerigen Lösungen auch nach einer der folgenden Methoden entdecken. Man fügt zu der mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Flüssigkeit ein wenig Guajaktinctur (1 Thl. des Harzes auf 100 Thle. Weingeist von 60 Proc.); bei Anwesenheit von Chromsäure entsteht intensive Bläuung, welche jedoch, wenn die Chromsäuremenge sehr gering ist, nach einigen Secunden wieder verschwindet (H. Schiff). — Oder man fügt zu der möglichst neutralen Lösung eines chromsauren Alkalis etwas einer verdünnten wässerigen Blauholz-Abkochung, kocht $^1/_2$ Minute und lässt etwa $^1/_2$ Stunde stehen. Es tritt hierdurch eine höchst intensive Schwarzfärbung ein; bei überaus geringen Mengen färbt sich die Flüssigkeit nur violettroth (R. Wildenstein).

Da die Chromsäure durch Schwefelwasserstoff zu Chromoxyd reducirt wird, so findet man sie im Gange der Analyse stets schon bei der Prüfung auf Basen. Die intensive Farbe der Chromsäure enthaltenden Lösungen, die vortreffliche Reaction mit Wasserstoffhyperoxyd, wie die charakteristischen Niederschläge, welche Blei- und Silbersalzlösungen bewirken, lassen sie ausserdem leicht erkennen. Zur Entdeckung der geringen Chromspuren, wie sich solche in manchen Mineralien, z. B. dem Serpentin, finden, dienen — nach dem Schmelzen derselben mit kohlensaurem und chlorsaurem Alkali — die in 12. genannten Reactionen. — In Betreff der Nachweisung neutraler chromsaurer Alkalien neben sauren, saurer neben neutralen und freier Chromsäure in sauren chromsauren Alkalien vergl. E. Donath (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 78).

Seltener vorkommende Säuren der ersten Abtheilung.

§. 139.

a. **Schweflige Säure,** SO_2, — [SO_2]. Die schweflige Säure ist ein farbloses, erstickend (nach brennendem Schwefel) riechendes, nicht brennbares Gas. Es löst sich in Wasser in reichlicher Menge. Die Lösung hat den Geruch des Gases, röthet Lackmus, bleicht Fernambukpapier. An der Luft nimmt sie allmählich Sauerstoff auf und geht in verdünnte Schwefelsäure über. Die Salze sind farblos. Von den neutralen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser leicht löslich, von den schwer- oder unlöslichen lösen sich manche in schwefligsaurem Wasser, daraus beim Kochen niederfallend. — Alle Salze entwickeln, mit *Schwefelsäure* übergossen, schweflige Säure, *Chlorwasser* führt die schwefligsauren Salze in schwefelsaure Salze über und löst in Folge dessen die meisten. *Chlorbaryum* fällt die neutralen Salze, nicht die freie Säure. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure. *Schwefelwasserstoff* zersetzt die freie Säure, es bildet sich Wasser, Pentathionsäure und freier Schwefel, welcher sich ausscheidet. — Bringt man in eine schweflige Säure enthaltende Lösung nach Zusatz eines gleichen Volumens Salzsäure ein Stückchen blanken Kupferdraht und erhitzt zum Kochen, so erscheint letzterer bei grösseren Mengen schwefliger Säure schwarz, wie berusst, bei geringen nur matt und glanzlos (H. Reinsch). Entwickelt man Wasserstoffgas aus schwefelfreiem *Zink* oder aus *Aluminium* und von schwefliger Säure freier *Salzsäure* und bringt eine Spur schweflige Säure oder schwefligsaures Salz in die Entbindungsflasche, so entwickelt sich sofort mit dem Wasserstoffgas Schwefelwasserstoff; daher färbt und fällt das Gas eine mit Natronlauge bis zur Wiederlösung des Niederschlages versetzte Bleizuckerlösung schwarz. — Die schweflige Säure ist ein kräftiges Reductionsmittel, sie reducirt Chromsäure, Uebermangansäure, Jodsäure, salpetersaures Quecksilberoxydul, beim Erhitzen auch Quecksilberchlorid (zu Chlorür), entfärbt Jodamylum, fällt die Mischung von Ferridcyankalium und Eisenchlorid blau u. s. w. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus einer Lösung von schwefliger Säure weisses, in Salpetersäure lösliches schwefligsaures Silberoxyd. Mit einer salzsauren Lösung von *Zinnchlorür* entsteht nach einiger Zeit ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid. — Versetzt man eine wässerige Lösung von schwefligsaurem Alkali, sofern sie nicht neutral ist, je nach Umständen mit Essigsäure bis genau neutral oder mit doppeltkohlensaurem Natron (von dem ein Ueberschuss ohne Nachtheil ist, während ein Ueberschuss von ätzendem oder einfachkohlensaurem Alkali, auch von kohlensaurem Ammon, die Reaction hindert) und giesst sie zu einer mit sehr wenig *Nitroprussidnatrium* vermischten, relativ reichlichen Menge von *Zinkvitriollösung*, so tritt, wenn die Menge des schwefligsauren Salzes nicht allzu gering war, schon eine rothe Färbung ein, war dagegen die Menge sehr gering, so entsteht noch keine Färbung, welche tritt aber sogleich ein, wenn etwas Ferrocyankaliumlösung zugefügt wird. Bei nicht gar zu geringen Mengen entsteht durch den Zusatz des Ferrocyankaliums ein purpurrother Niederschlag (Bödeker). (Unterschwefligsaure Alkalien zeigen diese Reaction nicht.)

b. **Unterschweflige Säure,** S_2O_2, — [S_2O_2]. Dieselbe existirt im freien Zustande nicht. Die Salze sind grösstentheils in Wasser löslich. Die

Lösungen der meisten lassen sich ohne Zerlegung kochen, unterschwefligsaurer Kalk zerfällt dabei in schwefligsauren und Schwefel. Die unterschwefligsauren Alkalien zerfallen, bei Luftabschluss erhitzt, in Wasser, Schwefel und Schwefelwasserstoff, welche entweichen, und in ein Gemenge von Schwefelmetall und schwefelsaurem Salz, welches zurückbleibt. Setzt man *Schwefelsäure* oder *Salzsäure* zur Lösung eines unterschwefligsauren Salzes, so bleibt anfangs die Flüssigkeit klar und geruchlos, bald aber — um so schneller, je concentrirter und wärmer die Lösung ist — wird sie durch sich ausscheidenden Schwefel mehr und mehr trübe, während gleichzeitig der Geruch der schwefligen Säure hervortritt. — *Salpetersaures Silberoxyd* erzeugt einen weissen, im Ueberschuss des unterschwefligsauren Salzes löslichen Niederschlag von unterschwefligsaurem Silberoxyd, nach kurzer Zeit aber — fast sogleich beim Erhitzen — wird derselbe schwarz, indem der Niederschlag in Schwefelsilber und Schwefelsäure zerfällt. — Unterschwefligsaures Natron löst Chlorsilber. Die Lösung bleibt beim Zusatz einer Säure anfangs klar, später — sogleich beim Kochen — scheidet sich Schwefelsilber aus. — *Chlorbaryum* erzeugt einen weissen, in viel Wasser, namentlich heissem, löslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Niederschlag. — *Eisenchlorid* färbt die Lösungen unterschwefligsaurer Alkalien rothviolett (Unterschied von schwefligsauren Alkalien); beim Stehen, rascher beim Erwärmen, tritt — unter Reduction des Eisenchlorids zu Chlorür — Entfärbung ein. — Angesäuerte *Chromsäurelösung* wird durch unterschwefligsaure Salze sofort zu grünem Chromoxydsalz reducirt, nicht angesäuerte färbt sich braun und liefert erhitzt braunes chromsaures Chromoxyd, — *Jodamylumlösung* und angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali werden sogleich entfärbt. — Zu Zink oder Aluminium und Salzsäure verhalten sich unterschwefligsaure Salze wie schwefligsaure.

Gilt es, schwefligsaure und unterschwefligsaure Alkalien neben Schwefelalkalimetall zu finden, wie dies oft der Fall, so fügt man der Lösung zunächst Zinkvitriollösung zu, bis das Schwefelmetall zersetzt ist, filtrirt das Schwefelzink ab und prüft einen Theil des Filtrats durch Zusatz von Salzsäure auf unterschweflige Säure, einen anderen mit Nitroprussidnatrium etc. auf schweflige Säure.

c. **Jodsäure**, JO_5, — [$J_2 O_5$]. Die Jodsäure stellt ein weisses krystallinisches Pulver, das Jodsäurehydrat farblose rhombische Krystalle dar. Beide lösen sich leicht in Wasser und zerfallen in mässiger Hitze in Joddampf, Sauerstoff und — beim Hydrat — Wasser. Die Salze werden beim Glühen zersetzt und zerfallen entweder in Sauerstoff und Jodmetall, oder in Jod, Sauerstoff und Metalloxyd; nur die mit alkalischer Basis lösen sich leicht in Wasser. *Chlorbaryum* fällt aus der Lösung der jodsauren Alkalien weissen, in Salpetersäure löslichen jodsauren Baryt, *salpetersaures Silberoxyd* weisses, körnig-krystallinisches jodsaures Silberoxyd, welches sich in Ammon leicht, in Salpetersäure wenig löst, *essigsaures Bleioxyd* fällt weisses, in Wasser kaum irgend lösliches, in Salpetersäure schwierig lösliches jodsaures Bleioxyd. *Schwefelwasserstoff* fällt aus der Lösung der Jodsäure — unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel — Jod, welches sich dann in der bei weiterem Zusatz sich bildenden Jodwasserstoffsäure löst; bei Ueberschuss von Schwefelwasserstoff entfärbt sich die Flüssigkeit unter weiterer Schwefelabscheidung, indem das Jod vollständig in Jodwasserstoff

schende und sich darin anfangs theilweise, allmählich ganz lösende asse dar. Sie bildet mit Wasser und Basen drei Reihen von Verindungen und zwar folgende: Mit 3 Aeq. Wasser oder Basis geöhnliches Phosphorsäurehydrat (Orthophosphorsäurehydrat) oder geöhnliche phosphorsaure Salze (orthophosphorsaure Salze), mit 2 Aeq. 'asser oder Basis Pyrophosphorsäurehydrat oder pyrophosphorsaure ilze, mit 1 Aeq. Wasser oder Basis Metaphosphorsäurehydrat oder etaphosphorsaure Salze. Da in der Natur und bei Analysen meist nur reibasisch phosphorsaure Verbindungen vorzukommen pflegen, so berechen wir diese allein ausführlich und behandeln die zwei- und nbasische Phosphorsäure in einem Anhang in kürzerer Fassung.

3. Das Hydrat der gewöhnlichen Phosphorsäure, 3 HO, O_5, — [H_3PO_4], stellt wasserhelle, an der Luft rasch zu einer syrupicken, nicht ätzenden Lösung zerfliessende Krystalle dar. Beim Eritzen geht es, je nachdem 1 oder 2 Aeq. Wasser ausgetrieben werden, Pyro- oder Metaphosphorsäurehydrat über. Beim andauernden Eritzen in einer offenen Platinschale verflüchtigt sich das Phosphorsäureydrat, wenn es rein ist, zwar schwierig, aber vollständig in weissen ämpfen.

4. Die dreibasisch phosphorsauren Salze mit fixer Basis erden beim Erhitzen nicht zersetzt, sie werden aber, im Falle sie Aeq. basisches Wasser oder Ammon enthalten, in pyro-, im Falle sie Aeq. enthalten, in metaphosphorsaure Salze verwandelt. — Von den eibasisch phosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Base neutralen Zustande im Wasser löslich. Diese Lösungen reagiren alkaisch. Schmelzt man pyro- oder metaphosphorsaure Salze mit kohlenurem Natron, so enthält die Masse die Phosphorsäure stets im dreiisischen Zustande.

5. *Chlorbaryum* bewirkt in den wässerigen Lösungen der neutran oder basischen phosphorsauren Alkalien, nicht aber in der Lösung s Hydrates, einen weissen, in Salzsäure und Salpetersäure löslichen, Chlorammonium schwer löslichen Niederschlag von phosphorurem Baryt, 2 BaO, HO, PO_5, — [$BaHPO_4$], oder 3 BaO, PO_5, — $a_3(PO_4)_2$] *).

6. *Gypssolution* bringt in neutralen oder alkalischen Lösungen, ht aber in der Lösung des Hydrates, einen weissen Niederschlag von osphorsaurem Kalk, 2 CaO, HO, PO_5 + 4 aq., — [$CaHPO_4$ 2 aq.] oder 3 CaO, PO_5, — [$Ca_3(PO_4)_2$], hervor, der von Säuren, lange er noch amorph ist selbst von Essigsäure, leicht gelöst wird. ch Salmiak löst ihn dann.

7. *Schwefelsaure Magnesia* bewirkt in concentrirten Lösungen

*) Ein Niederschlag von ersterer Zusammensetzung entsteht, wenn die Lösung phosphorsaures Alkali mit 2 Aeq., ein Niederschlag von letzterer, wenn sie eines 3 Aeq. fixer Basis oder Ammon enthält.

neutraler phosphorsaurer Alkalien, oft erst nach längerer Zeit, einen weissen Niederschlag von phosphorsaurer Magnesia, $2\,MgO,HO, PO_5 + 14$ aq., — [$MgHPO_4 + 7$ aq.]; kocht man, so entsteht sofort ein Niederschlag von basischem Salz, $3\,MgO, PO_5 + 7$ aq., — [$Mg_3(PO_4)_2 + 7$ aq.]. Letzterer bildet sich auch bei Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zu der Lösung eines basisch phosphorsauren Alkalis. — Setzt man aber zu der Lösung der freien oder an ein Alkali gebundenen Phosphorsäure *schwefelsaure Magnesia*, welcher man so viel Salmiak zugesetzt hat, dass die Lösung durch Ammon klar bleibt, dann Ammon im Ueberschusse, so bildet sich auch bei sehr bedeutender Verdünnung ein weisser, krystallinischer, leicht zu Boden sinkender Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammon-Magnesia, $2\,MgO, NH_4O, PO_5 + 12$ aq., — [$MgNH_4PO_4 + 6$ aq.], der in Ammon nicht, in Chlorammonium nur höchst wenig löslich ist, von Säuren aber, selbst von Essigsäure, leicht aufgenommen wird. Der Niederschlag wird öfters erst nach einiger Zeit sichtbar, Umrühren begünstigt seine Abscheidung (siehe oben §. 98. 8). Die Reaction ist nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist (§. 133. 8).

8. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen der neutralen und basischen phosphorsauren Alkalien phosphorsaures Silberoxyd, $3\,AgO, PO_5$, — [Ag_3PO_4], als hellgelben, in Salpetersäure und in Ammon leicht löslichen Niederschlag. War in der Lösung ein basisch phosphorsaures Salz enthalten, so reagirt die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, neutral; war ein neutrales Salz aufgelöst, so reagirt sie sauer, weil die Salpetersäure für die 3 Aeq. Silberoxyd, welche sie an die Phosphorsäure abgibt, nur 2 Aeq. Alkali und 1 Aeq. Wasser (welches letztere ihre sauren Eigenschaften nicht aufhebt) erhält.

9. Fügt man zu einer Phosphorsäure enthaltenden Lösung, welche keine oder möglichst wenig freie Säure enthält, essigsaures Natron in ziemlicher Menge, dann einen Tropfen *Eisenchlorid*, so entsteht ein gelblichweisser, flockig-gelatinöser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, $Fe_2O_3, PO_5 + 4$ aq., — [$Fe_2(PO_4)_2 + 2$ aq.]. — Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden, weil dadurch essigsaures Eisenoxyd (roth von Farbe) entsteht, in welchem der Niederschlag nicht unlöslich ist. — Diese Reaction ist wichtig, um in phosphorsauren alkalischen Erden die Phosphorsäure zu entdecken, aber nur dann entscheidend, wenn Arsensäure nicht zugegen ist, denn diese verhält sich ganz ähnlich. Soll die Phosphorsäure als phosphorsaures Eisenoxyd völlig abgeschieden werden, so fügt man so viel Eisenchlorid zu, dass die Lösung röthlich wird, kocht (wodurch alles Eisenoxyd, theils als phosphorsaures, theils als basisch essigsaures ausgefällt wird) und filtrirt heiss ab. Im Filtrat hat man nunmehr die alkalischen Erden als Chlormetalle. Soll mit Hülfe dieser Reaction die Phosphor-

säure neben viel Eisenoxyd erkannt werden, so kocht man die salzsaure Lösung mit schwefligsaurem Natron bis zur Entfärbung (Reduction des Chlorids zu Chlorür) setzt kohlensaures Natron zu, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, sodann essigsaures Natron, endlich einen Tropfen Eisenchlorid. (Der Grund dieses Verfahrens liegt darin, dass essigsaures Eisenoxydul das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst.)

10. Bringt man in ein Proberöhrchen einige Cubikcentimeter der Auflösung von *molybdänsaurem Ammon* in Salpetersäure (§. 52) und fügt etwas einer Phosphorsäure in neutraler oder saurer Lösung enthaltenden Flüssigkeit zu, so entsteht, wenn die Menge der Phosphorsäure nur irgend von Belang ist, sofort oder nach ganz kurzer Zeit schon in der Kälte ein feinpulveriger hellgelber Niederschlag, welcher sich bald auf dem Boden und an den Wänden absetzt. Bei ausserordentlich geringen Phosphorsäuremengen, z. B. 0,00002 Grm., muss man der Reaction einige Stunden Zeit gönnen, auch ein wenig, aber nicht über 40⁰ C., erwärmen. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit erscheint, wenn sonstige färbende Substanzen nicht zugegen sind, farblos. Nie setze man mehr von der auf Phosphorsäure zu prüfenden Lösung zu als höchstens ein Drittel der angewandten Molybdänlösung, und nie betrachte man eine blosse Gelbfärbung der Flüssigkeit als Reaction auf Phosphorsäure.

Der erwähnte gelbe Niederschlag enthält Molybdänsäure, Ammon, Wasser und ein wenig (3 Procent) Phosphorsäure. Da er nur bei Gegenwart von überschüssiger Molybdänsäure in verdünnten Säuren unlöslich ist, so kann er bei Zusatz von überschüssiger Phosphorsäure gar nicht entstehen, was wohl zu beachten ist. Salzsäure, wenn sie in grösserer Menge zugegen, beeinträchtigt oder verhindert die Reaction, ebenso gewisse organische Substanzen, z. B. Weinsteinsäure. — Der Niederschlag lässt sich — nach dem Absitzen — auch in dunkelgefärbten Flüssigkeiten gut erkennen. — Wäscht man ihn mit der zum Fällen dienenden Molybdänlösung aus, löst ihn in Ammon und fügt eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon zu, so erhält man phosphorsaure Ammonmagnesia.

Operirt man auf die oben angegebene Weise, so kann die Phosphorsäure nicht wohl mit irgend einer anderen Säure verwechselt werden, denn Arsensäure gibt mit der gedachten Molybdänlösung in der Kälte keinen Niederschlag, wohl aber beim Erwärmen und namentlich beim Kochen (die über demselben stehende Flüssigkeit erscheint gelb), Kieselsäure aber gibt in der Kälte gar keine Reaction, beim Erhitzen eine starke Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag.

11. Schmelzt man eine fein zerriebene, Phosphorsäure (oder auch ein Phosphormetall) enthaltende Substanz mit 5 Thln. eines aus 3 Thln. kohlensaurem Natron, 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. Kieselsäure bestehenden Flusses im Platinlöffel oder Tiegel zusammen, nachdem man die

Substanzen zuvor innig gemischt hat, kocht mit Wasser aus, giesst die Lösung ab, setzt kohlensaures Ammon zu, kocht wieder und filtrirt hierdurch gefällte Kieselsäure ab, so hat man nunmehr phosphorsaures Alkali in Lösung und kann in derselben die Phosphorsäure nach 7. 8. 9. oder 10. nachweisen.

12. Bringt man eine Phosphorsäure enthaltende Substanz nach dem Glühen und Zerreiben in ein strohhalmdick ausgezogenes, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen, fügt ein zwei Linien langes Stückchen *Magnesiumdraht* (oder auch ein Stückchen *Natrium*) hinzu, das von der Probe bedeckt sein muss, und erhitzt, so entsteht unter lebhafter Feuererscheinung Phosphormagnesium (Phosphornatrium) und der schwarze Inhalt der zerdrückten Probe verbreitet in Folge dessen beim Benetzen mit Wasser den charakteristischen Geruch nach Phosphorwasserstoff (Winkelblech, Bunsen).

13. Eiweiss wird weder durch die Lösung des dreibasischen Phosphorsäurehydrates noch durch die mit Essigsäure versetzte Lösung der dreibasisch phosphorsauren Salze gefällt.

§. 143.

Anhang.

a. Pyrophosphorsäure. Die Lösung des Hydrates $2HO, PO_5$, — $[H_4 P_2 O_7]$, geht beim Kochen in die des Orthophosphorsäurehydrats über. Die Lösungen der Salze lassen sich erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden, kocht man sie aber mit starken Säuren, so geht die Phosphorsäure in den dreibasischen Zustand über. Schmelzt man die Salze mit überschüssigem kohlensaurem Natron, so erhält man dreibasisch-phosphorsaures Salz. — Von den neutralen pyrophosphorsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich; die sauren Salze, z. B. NaO, HO, PO_5, — $[Na_2 H_2 P_2 O_7]$, gehen beim Glühen in metaphosphorsaure Salze, NaO, PO_5, — $[NaPO_3]$, über. — *Chlorbaryum* fällt die freie Säure nicht, aus den Salzlösungen weissen, in Salzsäure löslichen pyrophosphorsauren Baryt, $2BaO, PO_5$, — $[Ba_2 P_2 O_7]$. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus der Lösung des Hydrates, namentlich bei Zusatz eines Alkalis, pyrophosphorsaures Silberoxyd, $2AgO, PO_5$, — $[Ag_4 P_2 O_7]$, als weissen, erdigen, in Salpetersäure und Ammon löslichen Niederschlag. — *Schwefelsaure Magnesia* fällt pyrophosphorsaure Magnesia, $2MgO, PO_5$, — $[Mg_2 P_2 O_7]$. Der Niederschlag löst sich im Ueberschusse des phosphorsauren Salzes wie in dem der schwefelsauren Magnesia. Ammon fällt ihn nicht aus diesen Lösungen. Beim Kochen derselben scheidet er sich aus (Mittel um Pyrophosphorsäure neben Metaphosphorsäure nachzuweisen). — Fügt man zu einer nicht zu verdünnten Lösung eines pyrophosphorsauren Alkalis eine concentrirte Lösung von *Chlorluteokobaltiak* (Kobaltihexaminchlorid), so erhält man sofort einen blassröthlichgelben, aus glänzenden Krystallflittern bestehenden Niederschlag. (Unterschied von Ortho- wie von Metaphosphorsäure, C. D. Braun.) *Eiweiss* wird weder durch die Lösung des Hydrates noch durch die der mit *Essigsäure* versetzten Salze gefällt. — *Molybdänsaures Ammon*, unter Zusatz von

etersäure, fällt anfangs nicht. Später scheidet sich aus der Flüssigkeit em Maasse gelbes phosphormolybdänsaures Ammon aus, in welchem das phosphorsäurehydrat in Orthophosphorsäurehydrat übergeht.

β. Metaphosphorsäure. Man kennt bis jetzt fünf Arten einbasisch phorsaurer (metaphosphorsaurer) Salze und hat auch die denselben entchenden Hydrate grösserentheils dargestellt. Die die einzelnen unteridenden Reactionen lasse ich hier unerwähnt und bemerke nur, dass sich einbasischen Phosphorsäuren von der zwei- und dreibasischen Phosphore dadurch unterscheiden, dass die Lösungen der Hydrate *Eiweiss* gezu, die Lösungen der Salze aber nach Zusatz von Essigsäure fällen. — enigen Hydrate und Salze, welche durch *salpetersaures Silberoxyd* gewerden, erzeugen damit einen weissen Niederschlag. — Durch *schwefele Magnesia*, Chlorammonium und Ammon entsteht entweder kein oder in Chlorammonium löslicher Niederschlag. — Alle einbasisch phosphoren Salze liefern, mit überschüssigem kohlensaurem Natron geschmolzen, basisch phosphorsaures Natron.

§. 144.

b. Borsäure, BO_3, — [B_2O_3].

1. Die Borsäure stellt, wasserfrei, ein farbloses, in Rothglühhitze nelzbares, feuerbeständiges Glas, — als Hydrat, HO, BO_3, — [HBO_2], poröse, weisse Masse, — krystallisirt, $HO, BO_3 + 2$ aq., — [HBO_2 ıq.], schuppenartige Blättchen dar. Sie löst sich in Wasser und ngeist. Verdampft man die Lösungen, so verflüchtigt sich mit den ser- oder Weingeistdämpfen viel Borsäure. Die Lösungen röthen mus, färben Curcumapapier schwach — beim Eintrocknen stark — nlichroth. Die borsauren Salze werden beim Glühen nicht etzt; in Wasser leicht löslich sind nur die mit alkalischer Basis. Lösungen der borsauren Alkalien sind farblos und zeigen alle, st die der sauren Salze, alkalische Reaction.

2. *Chlorbaryum* gibt in nicht zu verdünnten Lösungen borsaurer lien einen weissen, in Säuren und Ammonsalzen löslichen Niederıg von borsaurem Baryt, dessen Formel bei Fällung neutraler aurer Salze $BaO, BO_3 + 2$ aq., — [$BaB_2O_4 + 2$ aq.], bei Fällung er borsaurer Salze $3BaO, 5BO_3 + 6$ aq., — [$Ba_3B_{10}O_{18} + 6$ aq.], H. Rose).

3. *Salpetersaures Silberoxyd*, mit concentrirten Lösungen neutraler aurer Alkalien vermischt, liefert einen weissen, von freiem Silberl etwas gelblichen Niederschlag, $AgO, BO_3 +$ aq., — [$2AgBO_2$ q.], während es aus concentrirten Lösungen saurer borsaurer Aln $3AgO, 4BO_3$, — [$Ag_6B_8O_{15}$], als weissen Niederschlag fällt. — ünnte Lösungen borsaurer Alkalien geben mit salpetersaurem Silberl einen braunen Niederschlag von Silberoxyd (H. Rose). Alle Niederschläge lösen sich in Salpetersäure und in Ammon.

4. Setzt man zu sehr concentrirten, warm bereiteten Lösungen borsaurer Alkalien verdünnte *Schwefelsäure* oder *Salzsäure*, so scheidet sich beim Erkalten die Borsäure in glänzenden Krystallblättchen aus.

5. Uebergiesst man freie Borsäure oder borsaure Salze mit *Alkohol* und setzt im letzteren Falle concentrirte Schwefelsäure zu, um die Borsäure frei zu machen, so erscheint die Flamme des angezündeten Alkohols, besonders beim Umrühren, durch die mit dem Alkohol verdampfende, in der Flamme glühende Borsäure sehr deutlich gelbgrün gefärbt. Am empfindlichsten wird die Reaction, wenn man das Schälchen, welches die Mischung enthält, erwärmt, den Alkohol anzündet, kurze Zeit brennen lässt, ausbläst und wieder anzündet. Beim ersten Aufflackern der Flamme erscheinen alsdann ihre Ränder grün, auch wenn die Menge der Borsäure so gering ist, dass sich auf die gewöhnliche Weise keine Färbung der Flamme bemerken lässt. — Es ist concentrirte Schwefelsäure und nicht zu wenig zu nehmen. Da Kupfersalze die Weingeistflamme auch grün färben, so muss etwa vorhandenes Kupfer erst durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Auch durch die Gegenwart von Chlormetallen können Täuschungen eintreten, da das dann entstehende Chloräthyl die Flamme blaugrün säumt.

6. Versetzt man die Auflösung eines borsauren Salzes mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis mit Salzsäure, bis sie schwach, aber deutlich sauer reagirt, taucht ein *Curcumapapierstreifchen* halb ein und trocknet es (auf einem Uhrglase) bei 100° C., so erscheint die eingetauchte Hälfte eigenthümlich roth (H. Rose).

Diese Reaction ist sehr empfindlich. Man hüte sich, die charakteristische rothe Färbung nicht mit der schwärzlichbraunen zu verwechseln, welche Curcumapapier annimmt, welches man mit ziemlich concentrirter Salzsäure befeuchtet und dann trocknet, oder mit der bräunlichrothen, welche Eisenchlorid, oder eine salzsaure Lösung von molybdänsaurem Ammon oder von Zirkonerde dem Curcumapapiere schon so, mehr noch beim Trocknen ertheilen. — Befeuchtet man durch Borsäure roth gefärbtes Curcumapapier mit der Lösung eines reinen oder kohlensauren Alkalis, so geht die Farbe in Blauschwarz oder Grünschwarz über; etwas Salzsäure stellt jedoch die bräunlichrothe Farbe sofort wieder her (A. Vogel, H. Ludwig).

7. Mengt man eine borsäurehaltige Substanz im fein gepulverten Zustande unter Zusatz von einem Tropfen Wasser mit 3 Thln. eines Flusses, der aus $4^1/_2$ Thln. *doppelt-schwefelsaurem Kali* und 1 Theil fein gepulvertem, borsäurefreiem *Flussspath* besteht, und bringt den Teig am Oehr eines Platindrahtes in den äusseren Mantel der Bunsen'schen Gasflamme oder an die Spitze der inneren Löthrohrflamme, so entweicht Fluorbor, welches die Flamme — aber nur einige Augenblicke — grün färbt (Turner). Bei leicht zersetzbaren Verbindungen

lässt sich die Reaction schon dadurch hervorrufen, dass man die Probe mit Kieselfluorwasserstoffsäure befeuchtet und in die Flamme bringt. Die Empfindlichkeit der Probe lässt sich dadurch steigern, dass man die mit Kieselsäure und Flussspath innig gemengte Substanz in einem Reagensglase, unter Zusatz eines Stückchens Marmor, mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt und die entweichenden Gase mittelst einer rechtwinkelig gebogenen, mit Platinlöthrohrspitze verbundenen Glasröhre in eine nicht leuchtende Bunsen'sche Flamme einströmen lässt (Kämmerer).

8. Erhitzt man eine trockne, Borsäure enthaltende Substanz mit dem halben oder gleichen Volumen *Kieselfluorammonium* *) in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, zuletzt bis zum Glühen, so erhält man ein Sublimat von Borfluorammonium, welches — in eine nicht leuchtende Flamme gebracht — diese grün färbt und, in Wasser gelöst, die in 6. genannte Curcumareaction liefert. Enthält die zu untersuchende Substanz eine freie Säure, so ist diese mit kohlensaurem Natron schwach zu übersättigen (Stolba).

9. Schmelzt man Borsäure oder borsaure Salze am Oehr eines Platindrahtes mit kohlensaurem Natron zusammen und erhitzt die Perle in der Flamme des Spectralapparates, so erkennt man — selbst bei sehr geringen Borsäuremengen — ein aus vier kräftigen, gleich breiten und in gleichen Abständen befindlichen hellen Linien gebildetes Spectrum. B_1 ist gelbgrün, glänzend (fällt mit Baγ zusammen), B_2 ist lichtgrün, glänzend (Coincidenz mit Baβ), B_3 ist schwach blaugrün (fällt fast mit der blauen Baryumlinie zusammen), B_4 ist sehr schwach, blau, Srδ nicht ganz erreichend (Simmler). — Auch wenn man eine feingepulverte borsäurehaltige Substanz, mit Glycerin zu einem dicklichen Brei angerieben, am Oehr eines Platindrahtes in die Flamme eines Bunsen'schen Brenners bringt, erhält man eine grün gefärbte, zur spectralanalytischen Prüfung sehr geeignete Flamme (M. W. Iles).

§. 145.

c. Oxalsäure, C_4O_6, — $[C_2O_3] = \bar{O}$.

1. Das Oxalsäurehydrat, 2HO, C_4O_6, — $[H_2C_2O_4]$, ist ein weisses Pulver, die krystallisirte Oxalsäure, 2HO, C_4O_6 + 4aq., — $[H_2C_2O_4 + 2\,aq.]$, bildet farblose rhombische Säulen. Beide Verbindungen lösen sich leicht in Wasser und Weingeist. In offenen Gefässen rasch erhitzt, wird das Hydrat zum Theil zersetzt, zum Theil verflüchtigt es sich unzerlegt. Die Dämpfe reizen heftig zum

*) Durch vorsichtige Neutralisation von Kieselfluorwasserstoffsäure mit Ammon und Abdampfen des Filtrates in einer Platinschale zu erhalten.

Husten. Erhitzt man das Hydrat in einer Proberöhre, so sublimirt es zum Theil unzersetzt.

2. Die oxalsauren Salze werden sämmtlich beim Glühen zersetzt, indem die Säure in Kohlensäure und Kohlenoxyd zerfällt. Die mit alkalischer Basis, sowie oxalsaurer Baryt, Strontian und Kalk, verwandeln sich dabei (wenn sie rein sind und langsam erhitzt werden, fast ohne Abscheidung von Kohle) in kohlensaure Salze; oxalsaure Magnesia geht schon bei sehr gelindem Glühen in reine Magnesia über; die Salze mit metallischer Basis lassen, je nach der Reducirbarkeit des Metalloxyds, reines Metall oder Oxyd zurück. Von den Salzen der Oxalsäure sind die alkalischen, auch einige mit metallischer Basis, in Wasser löslich.

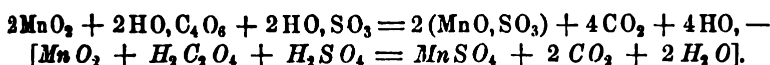
3. *Chlorbaryum* bewirkt in den neutralen Lösungen oxalsaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Baryt, 2 BaO, C_4O_6 + 2 aq., — [$Ba\,C_2\,O_4$ + aq.]. Derselbe löst sich ganz wenig in Wasser, leichter in Chlorammonium, Essigsäure oder Oxalsäure enthaltendem Wasser, leicht in Salpetersäure und Salzsäure; Ammon fällt ihn aus letzteren Lösungen unverändert.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien einen weissen Niederschlag von oxalsaurem Silberoxyd, 2 AgO, C_4O_6, — [$Ag_2\,C_2\,O_4$]. Derselbe ist in Wasser höchst wenig, in verdünnter Salpetersäure schwer, in concentrirter heisser Salpetersäure sowie in Ammon leicht löslich.

5. *Kalkwasser* und alle löslichen *Kalksalze*, also auch *Gypslösung*, erzeugen in den wässerigen Lösungen der Oxalsäure und der oxalsauren Alkalien, auch wenn dieselben in hohem Grade verdünnt sind, weisse, feinpulverige Niederschläge von oxalsaurem Kalke, 2 CaO, C_4O_6 + 2 aq., — [$Ca\,C_2\,O_4$ + aq.], und zuweilen, 2 CaO, C_4O_6 + 6 aq., — [$Ca\,C_2\,O_4$ + 3 aq.], die in Wasser so gut wie gar nicht, in Essigsäure und Oxalsäure fast nicht, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich sind. Ammonsalze verhindern ihre Entstehung in keiner Weise. Zusatz von Ammon begünstigt die Fällung der freien Oxalsäure durch Kalksalze bedeutend. In sehr verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit.

6. Wird Oxalsäurehydrat oder ein oxalsaures Salz in trocknem Zustande mit überschüssiger *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt, so entzieht diese der Oxalsäure das zu ihrem Bestehen nothwendige Wasser oder Metalloxyd, die Oxalsäure zerfällt in Kohlensäure und Kohlenoxyd, welche Gase unter Aufbrausen entweichen, $C_4O_6 = 2\,CO + 2\,CO_2$, — [$C_2\,O_3 = CO + CO_2$]. War der Versuch nicht in zu kleinem Maassstabe angestellt worden, so lässt sich das entweichende Kohlenoxydgas anzünden; es brennt mit blauer Flamme. Färbt sich die Schwefelsäure bei dieser Reaction dunkel, so enthielt die Oxalsäure *eine organische* Substanz beigemengt.

7. **Vermischt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwas feingepulvertem** ***Braunstein*** (der frei von kohlensauren Verbindungen sein muss), fügt ein wenig Wasser und ein paar Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen durch entweichende Kohlensäure:



$$2MnO_2 + 2HO,C_4O_6 + 2HO,SO_3 = 2(MnO,SO_3) + 4CO_2 + 4HO, — $$
$$[MnO_2 + H_2C_2O_4 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,CO_2 + 2\,H_2O].$$

Freie Oxalsäure liefert die Reaction auch ohne Zusatz von Schwefelsäure, aber mit geringerer Empfindlichkeit.

8. Kocht man oxalsaure alkalische Erden mit einer concentrirten Lösung von *kohlensaurem Natron* und filtrirt, so hat man im Filtrat die Oxalsäure in Verbindung mit Natron, im Niederschlag die Basis als kohlensaures Salz. Bei oxalsauren Salzen, welche Oxyde schwerer Metalle als Basis enthalten, kann man nicht immer sicher sein bei Anwendung dieses Verfahrens vollständig zum Ziele zu gelangen, da sich manche unter Doppelsalzbildung theilweise in der alkalischen Flüssigkeit lösen, z. B. das oxalsaure Nickeloxydul. Solche Metalle sind daher als Schwefelmetalle abzuscheiden.

9. In Betreff des Nachweises der Oxalsäure, beziehungsweise des oxalsauren Kalks, mittelst des Mikroskopes vergl. C. Bischoff (Zeitschrift f. analyt. Chem. 22. 633).

§. 146.

d. Fluorwasserstoffsäure, HFl, — [*HFl*].

1. Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose, an der Luft stark rauchende, bei 19,4° C. siedende, in Wasser leicht lösliche Flüssigkeit. Die wässerige Fluorwasserstoffsäure unterscheidet sich von allen übrigen Säuren durch ihre Fähigkeit, Kieselsäure aufzulösen, sowie die in Salzsäure unlöslichen kieselsauren Salze aufzulösen oder zu zersetzen. Bei der Auflösung der Kieselsäure entsteht Kieselfluorwasserstoff, während gleichzeitig Wasser gebildet wird, $SiO_2 + 3HFl = SiFl_2, HFl + 2HO$, — $[SiO_2 + 6HFl = 2HFl, SiFl_4 + 2H_2O]$. Mit Metalloxyden liefert die Fluorwasserstoffsäure Fluormetalle und Wasser.

2. Von den Fluormetallen sind die, welche ein Alkalimetall enthalten, in Wasser löslich, die Lösungen reagiren alkalisch; die den alkalischen Erden entsprechenden lösen sich nicht oder sehr schwierig in Wasser. Fluoraluminium ist nicht löslich. Von den den Oxyden der schweren Metalle entsprechenden Fluoriden sind viele in Wasser sehr schwer löslich, z. B. Kupferfluorid, Fluorblei, Fluorzink, andere lösen sich in Wasser ohne Schwierigkeit, als Nickel- und Kobaltfluorür,

Fluorsilber, Fluorantimon, Zinnfluorür. — Von den in Wasser unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen sind manche in freier Fluorwasserstoffsäure löslich, andere nicht. — Beim Glühen im Tiegel erleiden die meisten Fluormetalle keine Zersetzung.

3. *Chlorbaryum* fällt die wässerige Lösung der Fluorwasserstoffsäure, weit vollständiger jedoch die der alkalischen Fluormetalle. Der voluminöse weisse Niederschlag von Fluorbaryum, BaFl,—[$BaFl_2$], löst sich so gut wie nicht in Wasser, wohl aber in grösseren Mengen von Salzsäure oder Salpetersäure; Ammon fällt ihn aus diesen Lösungen — in Folge der lösenden Wirkung der neutralen Ammonsalze — nicht oder nur sehr unvollständig wieder aus.

4. Setzt man der wässerigen Auflösung der Fluorwasserstoffsäure oder eines Fluormetalls *Chlorcalcium* zu, so erhält man Fluorcalcium, CaFl, — [$CaFl_2$], in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages, der so durchscheinend ist, dass man am Anfang oft glaubt, die Flüssigkeit sei klar geblieben. Zusatz von Ammon trägt zur vollkommenen Abscheidung des Niederschlages bei. Derselbe ist in Wasser so gut wie nicht, in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure in der Kälte wenig löslich, beim Kochen mit Salzsäure löst sich mehr. In dieser Lösung bringt Ammon keinen oder nur einen geringen Niederschlag hervor, weil das entstandene Ammonsalz ihn gelöst erhält. In freier Fluorwasserstoffsäure ist das Fluorcalcium kaum löslicher als in Wasser; im alkalischen Flüssigkeiten ist es unlöslich.

5. Uebergiesst man ein fein zerriebenes Fluormetall, gleichgültig ob es löslich oder unlöslich ist, in einem Platintiegel mit soviel *concentrirter Schwefelsäure*, dass ein dünner Brei entsteht (nicht mit mehr), bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase von hartem Glas, dessen erhabene Seite mit einem Wachsüberzuge versehen ist, in den man mit einer feinen Holzspitze einen Schriftzug eingezeichnet hat, füllt die Höhlung des Uhrglases mit Wasser und stellt den Tiegel auf eine warme Platte, so erscheinen die Zeichnungen nach einer halben oder ganzen Stunde mehr oder weniger geätzt, was man nach Entfernung des Wachses deutlich wahrnimmt. — (Um den Wachsüberzug herzustellen, erhitzt man das Uhrglas vorsichtig, legt ein Stückchen Wachs darauf und streicht das Geschmolzene gleichmässig darauf herum; um ihn zu entfernen, erhitzt man wieder gelinde und wischt mit einem Tuche ab.) War die Menge der durch die Schwefelsäure entbundenen Fluorwasserstoffsäure sehr gering, so sieht man oft, wenn das Wachs entfernt ist, die Zeichnung nicht mehr, haucht man jedoch alsdann das Glas an, so werden dadurch, in Folge einer ungleichen Fähigkeit der geätzten und der nicht angegriffenen Stellen das Wasser zu verdichten, die Zeichnungen wieder sichtbar. Da aber solche Hauchbilder auch andere Ursachen der Entstehung haben können, so kann man daraus, dass sie nicht erhalten werden, zwar auf die Abwesenheit, nicht aber mit gleicher

Gewissheit aus ihrem Erscheinen auf die Anwesenheit des Fluors schliessen. Jedenfalls darf man sie nur dann gelten lassen, wenn man sie wieder hervorrufen kann, nachdem das Uhrglas gehörig mit Wasser abgespült, abgetrocknet und abgewischt ist*).

Die in 5. angegebene Reaction gelingt nicht, wenn zu viel Kieselsäure vorhanden ist, oder wenn die Substanz durch Schwefelsäure nicht zersetzt wird. In diesen Fällen wendet man, je nach Umständen, eine der beiden folgenden Methoden an.

6. Hat man eine durch Schwefelsäure zerlegbare Fluorverbindung, gemengt mit viel Kieselsäure, so lässt sich darin das Fluor entdecken, wenn man das Gemenge in einem Proberöhrchen mit *concentrirter Schwefelsäure* erwärmt. Es entweicht nämlich in dem Falle Fluorkieselgas, welches an feuchter Luft starke, weisse Nebel bildet. Leitet man das Gas mittelst einer innen befeuchteten Schenkelröhre in Wasser, so wird zunächst die Röhre durch ausgeschiedene Kieselsäure trübe, bei grösseren Mengen scheidet sich auch in dem Wasser Kieselsäurehydrat aus, während die Flüssigkeit durch Kieselfluorwasserstoffsäure sauer wird. — Um kleinere Fluormengen auf diesem Wege nachzuweisen, erhitzt man die Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in einem kleinen Kolben mit doppelt durchbohrtem, zwei Röhren tragendem Korke. Durch die eine bis auf den Boden reichende Röhre leitet man einen langsamen Strom trockner Luft, aus der anderen kurz unter dem Kork endigenden Röhre lässt man dieselbe austreten, und zwar durch ein U-förmiges an der Biegung zu einer kleinen Kugel erweitertes, wenige Tropfen Wasser enthaltendes Röhrchen, dessen anderes Ende mit einem Aspirator verbunden ist. Das mit der Luft entweichende Fluorkieselgas scheidet da, wo es mit dem Wasser in Berührung kommt, Kieselsäurehydrat ab, von dem — bei der beschriebenen Anordnung des Apparates — auch sehr kleine Mengen sich deutlich erkennen lassen. — Bei schwerer zersetzbaren Substanzen wendet man statt der Schwefelsäure saures schwefelsaures Kali an und erhitzt, unter Zusatz von etwas Marmor (um eine fortdauernde geringe Gasentwickelung herzustellen), in einer mit Gasleitungsrohr versehenen, hinten zugeschmolzenen Röhre von schwer schmelzbarem Glase, andauernd zum Schmelzen. — Man kann auch das bei der zuerst beschriebenen Operation entweichende Fluorkieselgas in ganz langsamem Strome in ein Proberöhrchen leiten, welches etwa 0,3 Grm. Anilin, gelöst in 15 CC.

*) Die Angaben von J. Nicklès, dass man mit jeder Schwefelsäure, überhaupt mit allen zur Entwickelung des Fluorwasserstoffs geeigneten Säuren, Aetzungen auf Glas erhalte, fand ich bei Anwendung von Uhrgläsern aus böhmischem Glase nicht bestätigt; doch ist es vorsichtig, wenn man sich vor Anwendung der Schwefelsäure zunächst davon überzeugt, dass ihre Dämpfe allein das Glas nicht ätzen. Etwaigen Fluorwasserstoffgehalt concentrirter Schwefelsäure beseitigt man leicht, wenn man dieselbe mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt und dann in einer Platinschale bis zur früheren Concentration verdampft.

Aether und 15 CC. Alkohol, enthält. Wenn Fluor zugegen, bildet sich dann ein weisser flimmernder Absatz von Kieselfluoranilin. Suspendirt man denselben in der Flüssigkeit und fügt einige Tropfen einer mässig concentrirten Lösung von Natronhydrat in absolutem Alkohol zu, so setzt sich allmählich am Boden des Röhrchens Kieselfluornatrium ab (W. Knop).

7. Sollen durch Schwefelsäure nicht zerlegbare Silicate auf einen Gehalt an Fluor geprüft werden, so ist es nothwendig, sie zuvor aufzuschliessen. Es geschieht dies, indem man sie mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali schmelzt. Man weicht alsdann die Masse mit Wasser auf, filtrirt, engt durch Abdampfen ein, lässt erkalten, bringt in ein Platingefäss, setzt Salzsäure zu bis schwach sauer und lässt stehen, bis die Kohlensäure entwichen ist. Man übersättigt jetzt mit Ammon, erhitzt, filtrirt in eine Flasche, setzt zu der noch heissen Flüssigkeit Chlorcalcium, verschliesst und lässt stehen. Setzt sich nach längerer Zeit ein Niederschlag ab, so sammelt man denselben auf einem Filter, trocknet ihn und prüft ihn nach der in 5. angegebenen Methode (H. Rose).

8. Auch mittelst des *Löthrohres* lassen sich geringe Mengen von Fluormetallen in Mineralien, Schlacken etc. leicht entdecken. Man schiebt zu dem Ende einen kleinen Canal von dünnem Platinblech so in eine Glasröhre, wie es Fig. 42 zeigt, legt in diesen die fein zerriebene Substanz, gemengt mit gepulvertem, auf Kohle geschmolzenem Phosphorsalz, und richtet die Löthrohrflamme so, dass die Verbrennungsproducte in die Röhre streichen.

Fig. 42.



Fluormetalle liefern hierbei Fluorwasserstoffgas, an seinem stechenden Geruch, dem (erst nach dem Reinigen und Trocknen zu erkennenden) Mattwerden der Glasröhre, sowie daran kenntlich, dass ein mit der ausströmenden sauren Luft in Berührung kommendes feuchtes Fernambukpapier*) gelb wird (Berzelius, Smithson). — Bei Fluormetalle enthaltenden Silicaten tritt Kieselfluorgas auf, welches ein in die Röhre eingeschobenes feuchtes Fernambukpapier ebenfalls gelb färbt und eine Ablagerung von Kieselsäure in der Röhre veranlasst. Nach dem Auswaschen und Trocknen der Röhre erscheint dieselbe hier und da matt. — Wasserhaltige Mineralien mit geringem Gehalte an Fluormetallen bewirken in der Regel, in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre ohne Zusatz erhitzt, schon Gelbfärbung eines in die Röhre eingeschobenen feuchten Fernambukpapieres (Berzelius).

*) Durch Tränken feinen Druckpapiers mit einer Abkochung von Fernambukholz zu bereiten.

§. 147.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Barytverbindungen der en der dritten Abtheilung der ersten Gruppe werden von Salzsäure inbar ohne Zersetzung gelöst, Alkalien scheiden sie daher, indem lie Salzsäure neutralisiren, unverändert wieder ab. Ein gleiches alten zeigen die Barytverbindungen der Säuren der ersten Abung der ersten Gruppe, welche daher, wenn sie zugegen sind, ent: werden müssen, bevor man aus einer solchen Wiederausscheidung Barytsalzes einen Schluss auf die Anwesenheit der Phosphorsäure, äure, Oxalsäure oder Fluorwasserstoffsäure machen kann. Aber auch sehen davon, ist auf diese Reaction nicht einmal zur Erkennung der nnten Säuren, noch weit weniger aber zu ihrer Abscheidung von ren Säuren, ein grosser Werth zu legen, da die in Rede stehen-Barytsalze, besonders der borsaure Baryt und das Fluorbaryum, ihren Lösungen in Salzsäure durch Ammon nicht wieder präcipiwerden, wenn die Menge der vorhandenen freien Säure irgend beend war, oder wenn überhaupt ein Ammonsalz in einiger Menge gen ist. — Die Borsäure ist durch die Färbung, welche sie t oder als Fluorbor der Alkohol- oder der nicht leuchtenden Gasne mittheilt, sowie durch ihre Einwirkung auf Curcumapapier sehr charakterisirt. Letztere Reaction eignet sich namentlich auch zur weisung sehr geringer Spuren. Sind Oxyde schwerer Metalle zun, so stellt man entweder zuerst nach §. 144. 8. ein Sublimat von uorammonium dar, oder man entfernt die die Reaction störenden lle erst durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Soll verdünnte Borsäurelösung concentrirt werden, so muss man die e zuvor an ein Alkali binden, widrigenfalls sich ein grosser Theil lben mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Die Beobachtung des trums lässt ebenfalls kleine Borsäuremengen leicht und sicher enten. — Die Auffindung der Phosphorsäure in Verbindungen, ie sich in Wasser lösen, ist nicht schwierig, die Reaction mit efelsaurer Magnesia etc. bietet hierzu ein geeignetes Mittel. Die eckung in in Wasser unlöslichen Verbindungen dagegen gelingt Magnesialösung nicht. — Zur Erkennung der Phosphorsäure in isch erdigen Salzen und namentlich zur Abscheidung der Phosphorvon den alkalischen Erden empfiehlt sich das Eisenchlorid 42. 9.), zur Entdeckung der Phosphorsäure bei Gegenwart von erde und Eisenoxyd aber, wie überhaupt zur Entdeckung ge- er Phosphorsäuremengen, eignet sich besonders die salpeter-Lösung des molybdänsauren Ammons. Die beiden letzteren ionen erfordern strenges Einhalten der oben gegebenen Vorten, was ich hier nochmals hervorheben will. Ist Phosphorsäure

in Verbindung mit Metalloxyden der 4., 5. oder 6. Gruppe, so kann man dieselbe ausser nach der §. 142. 11. angegebenen Methode einfach auch dadurch isoliren oder an Ammon binden, dass man die Basen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium ausfällt.

Die Oxalsäure lässt sich durch Gypslösung stets leicht erkennen, wenn man wässerige Lösungen oxalsaurer Alkalien hat. Der entstehende feinpulverige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag lässt kaum einen Zweifel zu, indem nur die ganz selten vorkommende Traubensäure dieselbe Reaction gibt. In etwaigem Zweifelsfalle lässt sich der oxalsaure Kalk durch blosses gelindes Glühen bei Luftabschluss schon leicht von dem traubensauren unterscheiden, welcher unter beträchtlicher Kohleabscheidung zerlegt wird; auch löst sich dieser in kalter Natron- oder Kalilauge, jener nicht. Ausserdem bietet das Verhalten der oxalsauren Salze zu Schwefelsäure oder zu Braunstein und Schwefelsäure genügende Mittel zur bestätigenden Prüfung. — In unlöslichen Salzen findet man die Oxalsäure am sichersten, wenn man dieselben durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, beziehungsweise durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium (§. 145. 8.) zersetzt. — Schliesslich will ich erwähnen, dass es lösliche oxalsaure Salze gibt, welche durch Kalksalze nicht gefällt werden, namentlich das oxalsaure Chromoxyd und das oxalsaure Eisenoxyd. Es beruht dies darauf, dass diese Salze mit oxalsaurem Kalk lösliche Doppelsalze bilden. — Die Fluorwasserstoffsäure ist in durch Schwefelsäure zersetzbaren Salzen leicht zu entdecken, nur muss man ins Auge fassen, dass eine zu grosse Menge Schwefelsäure der leichten Entwickelung des Fluorwasserstoffgases entgegenwirkt und somit die Empfindlichkeit der Reaction schwächt, sowie dass eine deutliche Aetzung in Glas nicht erfolgen kann, wenn sich statt Fluorwasserstoff bloss Fluorkieselgas entwickelt; daher muss bei kieselsäurereichen Verbindungen neben der in §. 146. 5. genannten Reaction stets auch eine der in 6. angegebenen angestellt werden, wenn man sicher gehen will. In Silicaten, welche durch Schwefelsäure nicht zerlegt werden, wird Fluor häufig deshalb übersehen, weil man unterlässt, sie nach der in 7. angegebenen Methode sorgfältig zu prüfen.

§. 148.

Phosphorige Säure, PO_3, — $[P_2O_3]$. Wasserfrei weisses Pulver, sublimirbar, an der Luft erhitzt, verbrennend, — in Verbindung mit wenig Wasser dickliche Flüssigkeit, bei längerem Stehen krystallisirend, beim Erhitzen zerfallend in Phosphorsäurehydrat und nicht selbst entzündliches Phosphorwasserstoffgas. In Wasser leicht löslich, giftig. Von den Salzen sind die mit alkalischer Basis in Wasser leicht, alle anderen schwer löslich, die letzteren lösen sich in verdünnten Säuren. Alle zerfallen beim Glühen, phosphorsaure Salze *bleiben* zurück, Wasserstoff oder ein Gemenge von Wasserstoff und Phospho

wasserstoff entweicht. — *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt, namentlich bei Zusatz von Ammon und beim Erwärmen, Ausscheidung von metallischem Silber, *salpetersaures Quecksilberoxydul*, unter gleichen Umständen, Ausscheidung von metallischem Quecksilber; aus überschüssigem *Quecksilberchlorid* fällt phosphorige Säure nach einiger Zeit, rascher beim Erwärmen, Quecksilberchlorür, — *Chlorbaryum* und *Chlorcalcium* liefern bei Zusatz von Ammon in nicht zu verdünnten Lösungen weisse, in Essigsäure lösliche Niederschläge, — eine Mischung von *schwefelsaurer Magnesia, Salmiak* und *Ammon* fällt nur etwas concentrirtere Lösungen, — *essigsaures Bleioxyd* fällt weisses, in Essigsäure unlösliches phosphorigsaures Bleioxyd. Mit überschüssiger *schwefliger Säure* zum Sieden erhitzt, bildet sich, unter Abscheidung von Schwefel, Phosphorsäure, — mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammengebracht, liefert phosphorige Säure ein Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas, welches daher an der Luft raucht, mit smaragdgrüner Flamme brennt und aus einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Silber und Phosphorsilber fällt. Salpetersäure beeinträchtigt die Bildung von Phosphorwasserstoff. Ist sie nur in geringer Menge vorhanden, so setze man zunächst etwas Eisenchlorür und nach einiger Zeit erst das Zink zu. Das Phosphorwasserstoff enthaltende Gas kann man anstatt auf Silberlösung auch auf mit solcher getränktes reines Filtrirpapier oder damit befeuchtetes Pergamentpapier (H. Hager) wirken lassen. Ist die Menge der phosphorigen Säure gering, so schwärzt sich das Silberpapier erst nach Stunden. Man beachte, dass Schwärzung desselben auch durch Schwefelwasserstoff oder Arsenwasserstoff veranlasst wird.

Vierte Abtheilung
der ersten Gruppe der organischen Säuren.

§. 149.

a. Kohlensäure, CO_2, — [CO_2].

1. Der Kohlenstoff ist ein fester, geruch- und geschmackloser Körper. Derselbe lässt sich nur in den allerhöchsten Hitzgraden schmelzen und verdampfen (Despretz). Aller Kohlenstoff ist verbrennlich und liefert, bei hinlänglichem Zutritt von Sauerstoff oder von Luft verbrannt, Kohlensäure. Als Diamant erscheint der Kohlenstoff krystallisirt, durchsichtig, wasserhell, äusserst hart, schwer verbrennlich, — als Graphit undurchsichtig, grauschwarz, weich, abfärbend, fettig anzufühlen, schwer verbrennlich, — als durch Zersetzung organischer Materien erhaltene Kohle schwarz, undurchsichtig, unkrystallinisch, manchmal dicht, glänzend, schwer verbrennlich, manchmal matt, porös, leicht verbrennlich.

2. Die Kohlensäure ist bei gewöhnlicher Temperatur und bei gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches weit schwerer als die Luft ist, so dass es aus einem Gefäss in ein anderes ausgegossen werden kann. Die Kohlensäure riecht schwach, schmeckt säuerlich, röthet feuchtes Lackmuspapier; die Röthung verschwindet aber beim

Trocknen wieder. Die Kohlensäure wird von Kalilauge leicht absorbirt; sie löst sich in Wasser in ziemlicher Menge.

3. Das kohlensaure Wasser schmeckt säuerlich, prickelnd, röthet vorübergehend Lackmuspapier, färbt Lackmustinctur weinroth, verliert seine Kohlensäure, wenn es in halbgefüllter Flasche mit Luft geschüttelt wird, vollständiger noch beim Erhitzen. Die kohlensauren Salze verlieren zum Theil beim Glühen ihre Kohlensäure. Alle, deren Oxyde ungefärbt erscheinen, sind weiss oder farblos. In Wasser löslich sind im neutralen Zustande nur die mit alkalischer Basis. Ihre Lösungen reagiren sehr stark alkalisch. Als saure kohlensaure Salze lösen sich ausser denen mit alkalischer auch die mit alkalisch erdiger und mehrere mit metallischer Basis.

4. Die kohlensauren Salze werden von allen freien, in Wasser löslichen *Säuren*, mit Ausnahme der Cyanwasserstoffsäure, zersetzt, und zwar die meisten schon in der Kälte, manche aber erst beim Erhitzen, z. B. Magnesit. Die Kohlensäure entweicht hierbei als farbloses, kaum riechendes, Lackmus vorübergehend röthendes Gas unter Aufbrausen. Man hat dabei, besonders bei der Zersetzung von Salzen mit alkalischer Basis, einen Ueberschuss der Säure anzuwenden, indem beim Zusatz einer geringen Menge Säure, in Folge der Bildung saurer kohlensaurer Salze, oft kein Aufbrausen entsteht. — Körper, die man auf diese Art auf Kohlensäure prüfen will, erhitze man zuerst mit ein wenig Wasser, damit durch entweichende Luftblasen keine Täuschung stattfinden kann. Ist zu fürchten, dass beim Kochen mit Wasser Kohlensäure entweichen könnte, so nimmt man statt des reinen Wassers Kalkwasser. — Will man sich durch einen directen Versuch überzeugen, dass das entweichende Gas Kohlensäure ist, so leitet man es in Kalk- oder Barytwasser oder taucht ein Glasstäbchen unten in Barytwasser und schiebt es so ins Proberohr, dass sein unterer Theil der Flüssigkeit nahe kommt. War das Gas Kohlensäure, so trübt sich das Kalk- oder Barytwasser, denn:

5. *Kalk-* und *Barytwasser* geben, wenn sie mit Kohlensäure oder löslichen kohlensauren Salzen zusammenkommen, weisse Niederschläge von neutralem kohlensaurem Kalk, CaO, CO_2, — [$CaCO_3$], oder Baryt, BaO, CO_2, — [$BaCO_3$]. Bei Prüfung auf freie Kohlensäure hat man stets einen Ueberschuss der Reagentien anzuwenden, da ja die sauren kohlensauren alkalischen Erden in Wasser löslich sind. Die entstandenen von der Flüssigkeit getrennten Niederschläge lösen sich in Säuren unter Aufbrausen; die Lösungen werden, nach vollständiger Austreibung der Kohlensäure durch Aufkochen, von Ammon nicht gefällt. Da Kalkwasser sehr geringe Mengen von kohlensaurem Kalk löst, so muss man, um äusserst geringe Spuren von Kohlensäure zu entdecken, sich eines Kalkwassers bedienen, welches durch längeres Digeriren mit kohlensaurem Kalk damit gesättigt ist (Welter, *Berthollet*).

6. *Chlorcalcium* und *Chlorbaryum* bringen mit neutralen kohlensauren Alkalien sogleich, mit doppeltkohlensauren (wenn verdünnt) erst beim Kochen Niederschläge von kohlensaurem Kalk oder Baryt hervor. Mit freier Kohlensäure entsteht keine Fällung.

7. Zur Erkennung freier Kohlensäure neben doppeltkohlensauren Salzen kann man sich einer Auflösung von 1 Thl. Rosolsäure in 500 Thln. 80procentigen Weingeistes bedienen, welche man mit Barytwasser bis zur beginnenden röthlichen Färbung versetzt hat. — Fügt man — etwa bei Prüfung eines Brunnenwassers — zu 50 CC. Wasser ungefähr 0,5 CC. der Rosolsäurelösung, so erhält man, wenn das Wasser freie Kohlensäure enthält, eine farblose, höchstens schwach gelbliche Flüssigkeit, enthält es aber keine freie Kohlensäure, sondern nur doppeltkohlensaure Salze, so wird die Flüssigkeit roth (M. v. Pettenkofer).

8. Der Nachweis freier oder halbgebundener Kohlensäure neben vollständig gebundener gelingt auf Grund der Thatsache, dass die Nessler'sche Ammoniakreaction (s. S. 113) nicht eintritt, wenn freie Kohlensäure oder doppeltkohlensaure Salze zugegen sind, vergleiche Salzer (Zeitschr. f. analyt. Chemie 20. 227).

§. 150.

b. Kieselsäure, SiO_2, — [SiO_2].

1. Die Kieselsäure ist farblos oder weiss, auch in der heissesten Löthrohrflamme unveränderlich und unschmelzbar. In der Knallgasflamme schmilzt sie. Sie kommt krystallinisch und amorph vor. Sie ist in Wasser und Säuren (ausgenommen Fluorwasserstoffsäure, welche die amorphe Kieselsäure leicht, die krystallinische schwieriger löst) unlöslich, während das Kieselsäurehydrat darin, aber nur im Momente der Abscheidung, löslich ist. Die amorphe Kieselsäure und das Kieselsäurehydrat lösen sich in heissen wässerigen Lösungen von reinen und kohlensauren fixen Alkalien, die krystallisirte nicht oder kaum. — Wird diese oder werden jene mit reinen oder kohlensauren Alkalien geschmolzen, so erhält man ein in Wasser lösliches basisch kieselsaures Alkali. Wässeriges Ammoniak löst gallertartiges Kieselsäurehydrat ziemlich leicht, trockenes Hydrat oder wasserfreie amorphe Kieselsäure schwieriger, krystallisirte Kieselsäure sehr wenig. — Von den kieselsauren Salzen sind nur die mit alkalischer Basis in Wasser löslich.

2. Die Lösungen der kieselsauren Alkalien werden von allen Säuren zersetzt. Fügt man, selbst zu concentrirteren Lösungen, viel Salzsäure auf einmal, so bleibt die abgeschiedene Kieselsäure gelöst, tröpfelt man dagegen die Salzsäure unter Umrühren allmählich zu, so scheidet sie sich grösstentheils als gallertartiges Hydrat aus. Je ver-

dünnter die Flüssigkeiten sind, um so mehr bleibt gelöst, in sehr verdünnten entsteht kein Niederschlag. — Dampft man aber irgend eine mit Salzsäure oder Salpetersäure im Ueberschusse versetzte Lösung eines kieselsauren Alkalis zur Trockne ab, so scheidet sich in dem Maasse, als die Säure entweicht, Kieselsäure ab und bleibt, wenn der Rückstand mit Salzsäure und Wasser behandelt wird, als solche (oder als Hydrat, wenn nur bei 100° C. getrocknet wurde) in Gestalt eines unlöslichen weissen Pulvers zurück. Werden die Lösungen kieselsaurer Alkalien mit Salmiak versetzt, so entstehen (wenn die Lösungen nicht allzu verdünnt sind) Fällungen von (alkalihaltigem) Kieselsäurehydrat. Erwärmen begünstigt die Abscheidung.

3. Die in Wasser nicht löslichen kieselsauren Salze werden zum Theil durch Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, zum Theil werden sie von denselben selbst beim Kochen nicht angegriffen. Bei der Zersetzung der ersteren scheidet sich in der Regel der grössere Theil der Kieselsäure als gelatinöses, seltener als pulveriges Hydrat aus. Um dieselbe ganz abzuscheiden, verdampft man die salzsaure Lösung sammt dem darin suspendirten Niederschlage von Kieselsäurehydrat zur Trockne, erhitzt unter Umrühren bei einer gleichmässigen, die Siedhitze des Wassers etwas übersteigenden Temperatur, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt die unlöslich bleibende Kieselsäure von der die Basen enthaltenden Flüssigkeit ab. — Von den durch Salzsäure nicht zersetzbaren Silicaten werden manche, z. B. der Kaolin, durch Erhitzen mit einer Mischung von 8 Thln. Schwefelsäurehydrat und 3 Thln. Wasser unter Abscheidung pulverförmiger Kieselsäure vollständig zersetzt, viele andere werden dadurch einigermaassen angegriffen. — Erhitzt man Silicate, welche beim Kochen mit Salzsäure oder Schwefelsäure in offenen Gefässen (bei gewöhnlichem Atmosphärendruck) nicht zerlegt werden, im fein gepulverten Zustande mit den Säuren in zugeschmolzenen starken Glasröhren, im Luft- oder Paraffinbade auf 200 bis 210° C., so werden die meisten vollständig zersetzt.

4. Schmelzt man irgend ein fein zerriebenes Silicat mit 4 Thln. *kohlensauren Natronkalis*, bis keine Kohlensäure mehr entweicht, und kocht die Masse mit Wasser, so löst sich der grösste Theil der Kieselsäure als kieselsaures Alkali auf, während die alkalischen Erden, die Erden (mit Ausnahme der Thonerde und Beryllerde, welche mehr oder weniger vollständig mit in Lösung gehen) und schweren Metalloxyde ungelöst bleiben. — Weicht man die geschmolzene Masse in Wasser auf, setzt, ohne vorher zu filtriren, Salzsäure oder Salpetersäure zu, bis zur stark sauren Reaction, und behandelt die Flüssigkeit nach 3., so bleibt die Kieselsäure ungelöst, während sich die Basen lösen. — Schmelzt man mit 4 Thln. *Barythydrat*, digerirt die Masse mit Wasser unter Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure und be-

handelt die saure Lösung nach 3., so wird ebenfalls die Kieselsäure abgeschieden. In dem Filtrate können alsdann die Basen, namentlich auch die Alkalien, gefunden werden.

5. Lässt man *Fluorwasserstoffsäure* in concentrirter wässeriger Lösung oder als Gas auf Kieselsäure wirken, so entweicht Fluorkieselgas, $SiO_2 + 2HFl = SiFl_2 + 2HO$, — [$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O$], verdünnte Säure löst zu Kieselfluorwasserstoffsäure, $SiO_2 + 3HFl = HFl, SiFl_2 + 2HO$, — [$SiO_2 + 6HFl = 2HFl, SiFl_4 + 2H_2O$]. Wirkt Fluorwasserstoff auf kieselsaure Salze, so entstehen Kieselfluormetalle, $CaO, SiO_2 + 3HFl = CaFl, SiFl_2 + 3HO$, — [$CaSiO_3 + 6HFl = CaFl_2, SiFl_4 + 3H_2O$], welche beim Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat, unter Entbindung von Fluorwasserstoff und Fluorkieselgas, in schwefelsaure Salze übergehen. — Mengt man ein Silicat mit 3 Thln. Fluorammonium oder mit 5 Thln. Flussspathpulver, rührt mit Schwefelsäurehydrat zum Brei an und erhitzt (am besten im Freien) in einem Platinschälchen, bis keine Dämpfe mehr entweichen, so verflüchtigt sich alle Kieselsäure als Fluorkieselgas. Im Rückstande hat man die vorhandenen Basen als schwefelsaure Salze, bei Anwendung von Flussspath gemengt mit schwefelsaurem Kalk.

6. Mengt man 1 Thl. fein gepulverte Kieselsäure oder kieselsaures Salz mit etwa 2 Thln. gepulvertem, kieselsäurefreiem Kryolith oder Flussspath, erhitzt das Gemenge mit 4 bis 6 Thln. concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel mässig (nicht bis zum Spritzen) und hält einen starken Platindraht nahe über die Oberfläche, an dessen rundem, frisch ausgeglühtem Oehr ein Wassertropfen hängt, so überzieht sich dieser in Folge der Zersetzung des entweichenden Fluorkiesels bald mit einem weissen Häutchen von Kieselsäurehydrat (Barfoed).

7. Schmelzt man Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz mit erdiger oder schwermetallischer Basis mit *kohlensaurem Natron* am Oehr des Platindrahtes, so entsteht in der schmelzenden Perle ein Aufschäumen durch entweichende Kohlensäure. Die mit reiner Kieselsäure erhaltene Perle ist heiss immer klar, die mit Silicaten erhaltene nur dann, wenn die letzteren reich an Kieselsäure sind (wie z. B. die feldspathartigen Gesteine). Ob die Perle beim Erkalten klar bleibt oder nicht, hängt von dem Verhältniss zwischen Kieselsäure, Natron und sonstigen Basen ab.

8. Schmelzendes *Phosphorsalz* löst die Kieselsäure nur in geringer Menge auf. Schmelzt man daher Kieselsäure oder ein kieselsaures Salz, am besten in kleinen Stückchen oder Splittern, mit Phosphorsalz am Platindraht, so scheidet sich, während sich die Basen lösen, der grösste Theil der Kieselsäure aus und schwimmt in der klaren Perle als mehr oder weniger durchscheinende Masse von der Gestalt des angewandten Stückchens, als sogenanntes Kieselskelet, herum.

§. 151.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die freie Kohlensäure erkennt man leicht durch ihr Verhalten zu Kalk- oder Barytwasser, die kohlensauren Salze aber daran, dass sie, mit Säuren übergossen, kaum riechendes Gas entwickeln. Manche Carbonate, z. B. Magnesit, werden erst beim Erhitzen durch Säuren zerlegt. Hat man Verbindungen, aus welchen sich gleichzeitig andere Gase entbinden, so prüft man das Gas mit Kalk- oder Barytwasser. — Die Kieselsäure lässt sich in der Regel schon durch ihr und ihrer Salze Verhalten gegen Phosphorsalz erkennen. Sie unterscheidet sich ausserdem in der Form, in welcher sie bei Analysen stets erhalten wird, von allen anderen Körpern dadurch, dass sie sich in Säuren (mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure) und schmelzendem saurem schwefelsaurem Kali nicht, dagegen in den kochenden Laugen reiner und kohlensaurer Alkalien vollständig löst, und von vielen (namentlich der Titansäure) auch dadurch, dass sie, in einer Platinschale mit Fluorwasserstoffsäure (oder Fluorammonium) und Schwefelsäure wiederholt eingedampft, sich vollständig verflüchtigt.

Zweite Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche nicht von Chlorbaryum, wohl aber von salpetersaurem Silberoxyd gefällt werden: Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure, (salpetrige Säure, unterchlorige Säure, chlorige Säure, unterphosphorige Säure).

Die den genannten Wasserstoffsäuren entsprechenden Silberverbindungen sind sämmtlich in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Die Wasserstoffsäuren setzen sich mit Metalloxyden in der Art um, dass Verbindungen der Metalle mit Halogenen, beziehungsweise mit Schwefel, entstehen, während sich gleichzeitig der Sauerstoff des Oxyds mit dem Wasserstoff der Säure zu Wasser vereinigt.

§. 152.

a. Chlorwasserstoffsäure, HCl, — [HCl].

1. Das Chlor ist ein gelbgrünes, Pflanzenfarben (Lackmus, Indigoblau u. s. w.) zerstörendes, schweres Gas von unangenehmem, erstickendem Geruche und höchst nachtheiliger Wirkung auf die Re-

irationsorgane, nicht brennbar, das Verbrennen nur weniger Körper
iterhaltend. Fein zertheiltes Antimon, Zinn u. s. w. entzünden sich
rin und verbrennen zu Chloriden. Es löst sich in Wasser in ziem-
her Menge. Das so entstehende Chlorwasser ist schwach gelb-
ünlich, riecht stark nach dem Gas, bleicht Pflanzenfarben, zersetzt
ch bei Lichteinwirkung (§. 29), verliert seinen Geruch beim Schütteln
it Quecksilber, wobei dieses in ein Gemenge von Chlorür und Metall
ergeht. — Kleine Mengen freien Chlors lassen sich in einer Flüssig-
it leicht entdecken, wenn man diese zu einer mit Schwefelcyankalium
rsetzten reinen Eisenoxydulsalzlösung setzt, welche durch die Ein-
irkung des freien Chlors sogleich geröthet wird, oder auch — bei
bwesenheit von salpetriger Säure — wenn man sie zu einer ver-
innten, mit Stärkemehlkleister vermischten Jodkalium- oder Jodzink-
sung fügt (siehe §. 154. 9.).

2. Der Chlorwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur
id gewöhnlichem Luftdrucke ein farbloses, an der Luft dicke Nebel
ldendes, erstickendes, heftig reizendes, in Wasser überaus leicht lös-
hes Gas. — Die concentrirte wässerige Lösung (die rauchende Salz-
ure) verliert beim Erhitzen einen grossen Theil ihres Gases.

3. Die neutralen Chlormetalle sind, mit Ausnahme des Chlor-
eies, Chlorsilbers und Quecksilberchlorürs, in Wasser leicht löslich;
e meisten sind weiss oder farblos. Viele verflüchtigen sich in der
itze ohne Zersetzung, andere werden beim Glühen zerlegt, manche
nd in mässiger Glühhitze feuerbeständig.

4. Freie Salzsäure und fast alle Lösungen von Chlormetallen
ben mit *salpetersaurem Silberoxyd* auch bei sehr grosser Verdünnung
eisse, am Licht erst violett, dann schwarz werdende, in verdünnter
lpetersäure nicht, in Ammon wie auch in Cyankalium mit Leichtig-
it lösliche, auch in einer siedenden Lösung von anderthalbfach-kohlen-
urem Ammon*) (H. Hager) sich lösende, beim Erhitzen ohne Zer-
tzung schmelzende Niederschläge von Chlorsilber, $AgCl$, —
[$Ag\,Cl$]. Vergl. §. 115. 7. — Unvollständig gefällt wird durch sal-
tersaures Silberoxyd das Chlor aus einer Lösung des grünen Chrom-
lorids (Péligot), nicht gefällt wird es aus einer Auflösung des
olybdänoxychlorürs in Schwefelsäure (Blomstrand). Aus Gold-
loridlösung fällt salpetersaures Silberoxyd, auch bei Gegenwart von
lpetersäure, einen ockergelben, Silber, Gold und Chlor enthaltenden
ederschlag.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* und *essigsaures Bleioxyd* be-
rken in Lösungen, welche freie Salzsäure oder Chlormetalle enthalten,
ederschläge von Quecksilberchlorür, Hg_2Cl, — [$Hg_2\,Cl_2$], und

*) Zur Herstellung derselben löst man 1 Thl. durchscheinendes kohlensaures
mon des Handels in 9 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und fügt für
0 CC. der Flüssigkeit 5 Tropfen wässeriges Ammoniak von 0,96 specif. Gewicht zu.

Chlorblei, PbCl, — [$PbCl_2$]. Die Eigenschaften dieser Niederschläge siehe oben §. 116. 6. und §. 117. 7. Aus Goldchloridlösung fällt essigsaures Bleioxyd Goldchloridchlorblei.

6. Erwärmt man Chlorwasserstoffsäure mit *Braunstein* oder *Bleihyperoxyd* oder Chlormetalle mit *Braunstein* oder *Bleihyperoxyd* und ziemlich concentrirter *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Chlorgas, welches an seiner gelbgrünen Farbe, seinem Geruche und seiner Pflanzenfarben bleichenden Wirkung leicht erkannt wird. Um letztere wahrzunehmen, setzt man am besten ein Streifchen feuchten Lackmuspapiers oder feuchten, mit Indigolösung gefärbten Papiers der Wirkung des Gases aus. Beim Erhitzen von Chlormetallen mit Braunstein oder Bleihyperoxyd und Essigsäure entwickelt sich kein Chlor.

7. Reibt man ein Chlormetall mit *chromsaurem Kali* zusammen, übergiesst das ganz trockene Gemenge in einem Tubulatretörtchen mit *concentrirter Schwefelsäure* und erwärmt gelinde, so entwickelt sich ein tiefbraunrothes Gas, das des Chromoxychlorids oder der Chlorchromsäure, CrO_2Cl, — [CrO_2Cl_2]; es verdichtet sich zu einer gleichgefärbten Flüssigkeit und geht in die Vorlage über. Vermischt man dieses Destillat mit überschüssigem Ammon, so erhält man, nach der Gleichung $CrO_2Cl + 2(NH_4O, HO) = NH_4Cl + NH_4O, CrO_3 + 2HO$, — [$CrO_2Cl_2 + 4NH_4OH = 2NH_4Cl + (NH_4)_2CrO_4 + 2H_2O$], eine von chromsaurem Ammon gelb gefärbte Flüssigkeit, deren gelbe Farbe bei Zusatz von Säure, in Folge der Bildung sauren chromsauren Ammons, rothgelb wird.

8. In den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Chlormetallen findet man das Chlor, indem man sie mit *kohlensaurem Natronkali* schmelzt. Wasser zieht alsdann aus der geschmolzenen Masse neben überschüssigem kohlensaurem Alkali das entstandene Chloralkalimetall aus.

9. Löst man am Platindraht in der äusseren Löthrohrflamme in einer *Phosphorsalzperle* so viel *Kupferoxyd* auf, dass dieselbe beinahe undurchsichtig wird, befestigt an der noch geschmolzenen Perle eine Spur einer Chlor enthaltenden Substanz und erhitzt in der Reductionsflamme, so umgibt sich die Perle mit einer schön blauen, ins Purpurrothe ziehenden Flamme, so lange Chlor vorhanden ist (Berzelius).

§. 153.

b. Bromwasserstoffsäure, HBr, — [HBr].

1. Das Brom ist eine schwere, dunkelbraunrothe Flüssigkeit. Sie riecht sehr unangenehm, chlorähnlich, siedet bei 63° C., verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch. Ihr Dampf ist braunroth.

Das Brom bleicht Pflanzenfarben wie Chlor; es löst sich in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol leichter, in Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sehr leicht. Die Lösungen sind gelbroth. Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, mit der wässerigen Lösung des Broms geschüttelt, entziehen derselben das Brom.

2. Das Bromwasserstoffgas, die wässerige Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle zeigen in ihrem allgemeinen Verhalten eine grosse Uebereinstimmung mit den entsprechenden Chlorverbindungen.

3. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Bromwasserstoffs oder der Brommetalle einen gelblichweissen, am Lichte grau werdenden Niederschlag von Bromsilber, AgBr, — [*AgBr*], der in verdünnter Salpetersäure unlöslich, in siedender Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammon fast nicht löslich ist (H. Hager). Wässeriges Ammoniak löst das Bromsilber, aber viel schwieriger als Chlorsilber. In Cyankaliumlösung löst sich Bromsilber leicht.

4. *Salpetersaures Palladiumoxydul*, nicht aber Palladiumchlorür, erzeugt in neutralen Lösungen von Brommetallen, wenn sie concentrirter sind sogleich, — bei grösserer Verdünnung nach längerem Stehen, einen rothbraunen Niederschlag von Palladiumbromür, PdBr, — [$PdBr_2$].

5. *Salpetersäure* zersetzt beim Erhitzen die Bromwasserstoffsäure und die Brommetalle, mit Ausnahme des Bromsilbers und Quecksilberbromids, und macht, indem sie den Wasserstoff oder das Metall oxydirt, das Brom frei. Dasselbe färbt, im Falle man eine Lösung hatte, diese gelb oder rothgelb; im Falle das Brommetall in fester Form oder in concentrirter Lösung vorhanden war, entweichen gleichzeitig braunrothe, wenn verdünnt, bräunlichgelbe Dämpfe von Bromgas, welche sich bei genügender Menge im kälteren Theile des Proberöhrchens zu kleinen Tropfen verdichten. — In der Kälte wird in stark verdünnten Lösungen von Brommetallen das Brom weder durch Salpetersäure, selbst rothe rauchende, noch durch eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat oder durch Salzsäure und salpetrigsaures Kali in Freiheit gesetzt.

6. *Chlorgas* oder *Chlorwasser* machen das Brom in den Lösungen seiner Verbindungen sofort frei, wobei die Flüssigkeit eine gelbrothe Farbe annimmt, wenn die Menge des Broms nicht zu gering war. Ein grosser Ueberschuss von Chlor ist zu vermeiden, weil durch solchen in Folge der Bildung von Chlorbrom die Farbe ganz oder fast ganz verschwindet. — Weit empfindlicher wird diese Reaction, wenn man eine Flüssigkeit zusetzt, welche fähig ist, das Brom aufzunehmen und sich mit Wasser nicht mischt, namentlich *Schwefelkohlenstoff* oder *Chloroform*. Man versetze die in einem Proberöhrchen befindliche neutrale

oder schwach saure Lösung mit ein wenig der genannten Flüssigkeiten, so dass sich am Boden ein grosser Tropfen zeigt, füge dann verdünntes Chlorwasser tropfenweise zu und schüttele. Bei irgend grösseren Brommengen (z. B. 1 Brom : 1000 Wasser) färben sich die Tropfen rothgelb, — bei sehr geringen Brommengen (1 Brom : 30000 Wasser) immer noch erkennbar blassgelb. Weit weniger gut eignet sich zu dieser Reaction der früher dazu angewandte Aether. Man vermeide auch bei diesen Versuchen einen grossen Ueberschuss von Chlorwasser, auch prüfe man, ob letzteres, mit viel Wasser und etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform geschüttelt, dieselben ungefärbt lässt. Nur wenn dies der Fall, kann das Chlorwasser angewandt werden. — Schüttelt und erwärmt man die Auflösung des Broms in Schwefelkohlenstoff, Chloroform (oder Aether) mit etwas Kalilauge, so verschwindet die gelbe Farbe, man hat Bromkalium und bromsaures Kali in Lösung. Dampft man ab und glüht, so geht das bromsaure Kali in Bromkalium über. Die geglühte Masse kann alsdann nach 7. weiter geprüft werden.

7. Werden Brommetalle mit *Braunstein* oder *Bleihyperoxyd* und *Schwefelsäure*, concentrirter oder verdünnter, erhitzt, so entwickeln sich braunrothe Dämpfe von Brom. Bei Anwesenheit von Chlormetallen muss man mit verdünnten Lösungen arbeiten, damit sich kein Chlorbrom bilden kann. Mit Braunstein und Essigsäure erhitzt, entwickeln Brommetalle kein Brom, wohl aber beim Erhitzen mit Bleihyperoxyd und Essigsäure (Vortmann). — Bei sehr geringen Brommengen ist die Farbe sich entwickelnder Bromdämpfe nicht sichtbar. Erhitzt man aber Bromdämpfe entwickelnde Mischungen in einem kleinen Destillirapparat und leitet die Dämpfe durch eine lange Kühlröhre von Glas, so wird die Farbe der Bromdämpfe in der Regel bemerkbar, wenn man der Länge nach durch die Kühlröhre sieht, auch sind die ersten Tropfen des Destillates gelb gefärbt. Man fängt die erst übergehenden Dämpfe sowie die ersten Tropfen zweckmässig in einem Probecylinder auf, welcher etwas mit Wasser befeuchtetes Stärkemehl enthält; denn kommt

8. feuchtes *Stärkemehl* mit freiem Brom, namentlich dampfförmigem, zusammen, so bildet sich gelbes Bromamylum. Die Färbung tritt nicht immer gleich ein. Um diese Reaction in dem Proberöhrchen hervorzurufen, in welchem man die ersten Tropfen des nach 7. erhaltenen Destillates aufgefangen hat, schmelze man es zu und drehe es vorsichtig um, so dass die Flüssigkeit unten, die feuchte Stärke oben ist. Nach 12 oder 24 Stunden wird das Amylum gelb erscheinen. Die Färbung verschwindet bei längerem Stehen wieder. — Einfacher und kaum minder empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man die etwas ...ies Brom enthaltende Flüssigkeit, oder auch die ursprüngliche ...hung von Brommetall, Braunstein und Schwefelsäure, in einen

ganz kleinen Becherglase erwärmt, welches mit einem Uhrglase bedeckt ist, an dessen unterer Seite sich ein Stückchen mit Stärkekleister befeuchtetes und mit Stärkepulver bestreutes Papier befindet.

9. Uebergiesst und erwärmt man ein Gemenge von Brommetall und *chromsaurem Kali* mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entwickelt sich gerade wie bei Chlormetallen ein braunrothes Gas. Dasselbe ist jedoch reines Brom, daher die übergehende Flüssigkeit beim Uebersättigen mit Ammon nicht gelb, sondern farblos wird. Auch aus Lösungen lässt sich das Brom durch Erhitzen mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure austreiben.

10. Versetzt man eine Lösung von Bromwasserstoff oder die Lösung eines Bromalkalimetalles mit ein wenig *Goldchloridlösung*, so entsteht in Folge der Bildung von Goldbromid eine strohgelbe bis dunkel orangerothe Färbung. — Wäre eine Jodverbindung zugegen, so müsste diese vor Anstellung der Reaction abgeschieden werden (Bill).

11. Die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Brommetalle werden zur Entdeckung des Broms wie die entsprechenden Chlormetalle behandelt.

12. Eine mit *Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle*, mit einer Brom enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme blau, ins Grüne ziehend, vorzüglich an den Kanten (Berzelius).

§. 154.

c. Jodwasserstoffsäure, HJ, — [*HJ*].

1. Das Jod ist ein fester, weicher, in der Regel metallglänzende, meist tafelförmige Krystalle darstellender, eigenthümlich unangenehm riechender Körper. Es schmilzt bei 114° C., siedet über 200° C. und liefert schön veilchenblauen Joddampf, der sich beim Abkühlen zu einem schwarzen Sublimat verdichtet. Es löst sich sehr wenig in Wasser (die Lösung ist hellbraun), leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform sowie in wässeriger Jodkaliumlösung. Die Lösungen in Alkohol, Aether und Jodkaliumlösung sind dunkelrothbraun, die in Schwefelkohlenstoff und Chloroform violettroth. Das Jod zerstört Pflanzenfarben langsam und schwach, färbt die Haut braun, bildet mit Stärkemehl eine höchst intensiv dunkelblau gefärbte Verbindung. Dieselbe entsteht immer, wenn Joddampf oder eine freies Jod enthaltende Lösung mit Stärkemehl, am besten mit Stärkekleister, zusammenkommt. Sie wird durch Alkalien, durch Chlor und Brom, sowie durch schweflige Säure und andere Reductionsmittel zersetzt.

2. Der Jodwasserstoff ist ein dem Chlor- und Bromwasserstoff ähnliches, in Wasser in reichlicher Menge lösliches Gas. Die

farblose wässerige Jodwasserstoffsäure wird in Berührung mit der Luft schnell rothbraun, indem sich Wasser und eine Auflösung von Jod in Jodwasserstoffsäure bilden.

3. Die Jodmetalle entsprechen ebenfalls in vieler Beziehung den Chlormetallen. Von denen, welche schwere Metalle enthalten, sind jedoch weit mehr in Wasser unlöslich. Viele, z. B. das Jodblei, Quecksilberjodür und Quecksilberjodid, zeigen eigenthümliche Färbungen.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den wässerigen Lösungen des Jodwasserstoffs und der Jodmetalle gelblichweisse, am Lichte sich schwärzende Niederschläge von Jodsilber, AgJ, — [AgJ]. Dasselbe ist in verdünnter Salpetersäure nicht, in wässerigem Ammoniak von 5 Proc. Ammoniakgehalt kaum, in einer siedenden Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammon nicht (H. Hager), in Cyankalium leicht löslich.

5. *Palladiumchlorür* und *salpetersaures Palladiumoxydul* erzeugen auch in sehr verdünnten Auflösungen der Jodwasserstoffsäure oder eines Jodmetalls einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür, PdJ, — [PdJ_2], welcher in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium etc.) ein wenig, in verdünnter kalter Salz- und Salpetersäure nicht oder kaum löslich ist.

6. Eine Lösung von einem Theil *Kupfervitriol* und zwei und ein halb Theilen *Eisenvitriol* fällt aus den wässerigen neutralen Lösungen der Jodmetalle Kupferjodür, Cu_2J, — [Cu_2J_2], in Gestalt eines schmutzig-weissen Niederschlages. Zusatz von etwas Ammon begünstigt die vollständige Ausfällung des Jods. Chlor- und Bromverbindungen werden durch das genannte Reagens nicht niedergeschlagen. Anstatt desselben kann man sich auch einer Lösung von *Kupfervitriol* bedienen, welche man mit *schwefliger Säure* oder *saurem schwefligsaurem Natron* in genügendem Ueberschusse versetzt hat.

7. Reine, von salpetriger Säure freie *Salpetersäure* zersetzt Jodwasserstoffsäure oder Jodmetalle nur, wenn sie in concentrirtem Zustande, namentlich in der Hitze, einwirkt. *Salpetrige Säure* oder *Untersalpetersäure* dagegen zersetzen die genannten Jodverbindungen überaus leicht, selbst wenn dieselben in den verdünntesten Lösungen enthalten sind. Farblose Lösungen von Jodmetallen färben sich daher sofort braunroth, wenn man etwas rothe rauchende Salpetersäure, oder eine Mischung derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder besser eine Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat, oder salpetrigsaures Kali und etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zufügt. Sind die Lösungen irgend concentrirt, so scheidet sich das Jod in schwarzen Blättchen ab, während Joddampf und Stickoxyd entweichen.

8. Da die blaue Färbung der Jodstärke noch bei weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die gelbe der Lösung des Jods in Wasser,

so steigert sich die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend, wenn man die auf Jod zu prüfende Flüssigkeit erst mit etwas dünnem, ziemlich klarem *Stärkekleister* versetzt, dann einige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zusetzt, so dass die Flüssigkeit stark sauer wird, endlich eines der in 7. genannten Präparate zufügt. Von der Auflösung der salpetrigen Säure in Schwefelsäurehydrat bedarf es nur eines mit einem Glasstabe hinzugebrachten Tropfens, um die Reaction aufs Deutlichste hervorzurufen, daher ich dieses Reagens mit Fr. J. Otto, der es zuerst vorgeschlagen hat, sehr empfehlen kann; von rother rauchender Salpetersäure muss etwas mehr zugesetzt werden, um die Reaction zum höchsten Grade der Intensität zu bringen, daher sie für die Nachweisung sehr geringer Jodmengen sich nicht gut eignet. — Eine ausgezeichnet empfindliche Reaction gewährt auch das salpetrigsaure Kali. Man versetzt die zu prüfende Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Salzsäure bis zur entschieden sauren Reaction, und fügt dann einen oder zwei Tropfen einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Kali zu. — Bei sehr geringen Jodmengen färbt sich die Flüssigkeit nicht blau, sondern röthlich. — Ein Ueberschuss der salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeiten beeinträchtigt die Reaction nicht wesentlich. — Da die Jodstärke mit heissem Wasser eine farblose Lösung liefert, so müssen die Flüssigkeiten nothwendig kalt sein. Je kälter sie sind, um so empfindlicher ist die Reaction. Kommt es darauf an, den höchsten Grad der Empfindlichkeit zu erreichen, so kühle man mit Eis ab, lasse die Stärke sich absetzen und beobachte dann, indem man das Proberöhrchen auf weisses Papier stellt (vergl. auch unten: Zusammenstellung und Bemerkungen, §. 157).

9. *Chlorgas* und *Chlorwasser* machen das Jod in seinen Verbindungen ebenfalls frei, ein Ueberschuss von Chlor aber bindet es wieder zu Chlorjod. Daher färbt sich eine verdünnte Lösung eines Jodmetalles, welcher man Stärkekleister zugefügt hat, auf Zusatz von wenig Chlorwasser sofort blau, entfärbt sich aber wieder, wenn man mehr Chlorwasser zufügt. Da es somit, namentlich bei sehr kleinen Jodmengen, schwierig ist, die Grenze nicht zu überschreiten, so empfiehlt sich das Chlorwasser zur Nachweisung sehr kleiner Jodmengen weniger.

10. Versetzt man eine Jodwasserstoff oder ein Jodmetall enthaltende, nöthigenfalls angesäuerte Lösung mit *Schwefelkohlenstoff* oder *Chloroform*, so dass ein grosser Tropfen ungelöst bleibt, fügt ein Jod in Freiheit setzendes Mittel (einen Tropfen einer Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäurehydrat, — Salzsäure und salpetrigsaures Kali, — Chlorwasser oder dergleichen) zu, schüttelt tüchtig und lässt dann ruhig stehen, so scheidet sich am Boden das Chloroform oder der Schwefelkohlenstoff ab, durch das aufgenommene Jod dunkler oder heller violettroth gefärbt. (Ebenfalls überaus empfindliche Reaction.) Schüttelt man eine freies Jod enthaltende Lösung mit *Petroleum*,

Benzol oder *Aether*, so färben sich jene fast roth, der Aether mehr rothbraun oder gelb. (Jod färbt den Aether viel intensiver als eine gleiche Menge Brom.)

11. Erhitzt man Jodmetalle mit *concentrirter Schwefelsäure*, mit *Braunstein* oder *Bleihyperoxyd* und *verdünnter Schwefelsäure* oder auch *Essigsäure*, mit *chromsaurem Kali* und *verdünnter Schwefelsäure*, mit *Eisenchlorid* oder *schwefelsaurem Eisenoxyd*, so scheidet sich Jod ab, an der Farbe seines Dampfes, bei kleinen Mengen besser durch dessen Einwirkung auf ein mit Stärkekleister bestrichenes Papierstreifchen, zu erkennen.

12. Beim Schmelzen mit *kohlensaurem Natronkali* verhalten sich die in Wasser und Salpetersäure unlöslichen Jodmetalle wie die entsprechenden Chlorverbindungen.

13. Eine mit *Kupferoxyd gesättigte Phosphorsalzperle*, mit einer Jod enthaltenden Substanz versetzt und in der inneren Löthrohrflamme geglüht, färbt die Flamme intensiv grün.

§. 155.

d. Cyanwasserstoffsäure, HC_2N oder HCy, — [HCN].

1. Das Cyan, C_2N, — [C_2N_2], ist ein farbloses, eigenthümlich und durchdringend riechendes, mit carmoisinrother Flamme brennendes, in Wasser ziemlich lösliches Gas von 1,8 specif. Gewicht.

2. Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) ist eine farblose, flüchtige, brennbare, betäubend und dem Bittermandelwasser entfernt ähnlich riechende, mit Wasser in allen Verhältnissen mischbare, im reinen Zustande sich bald zersetzende, höchst giftige Flüssigkeit. Die wässerige Lösung röthet Lackmuspapier nicht.

3. Von den Cyanmetallen sind die, welche Metalle der Alkalien oder alkalischen Erden enthalten, in Wasser löslich; die Lösungen riechen nach Blausäure. Sie werden von Säuren, selbst von Kohlensäure, leicht zerlegt. Cyankalium und Cyannatrium schmelzen, bei Luftabschluss geglüht, ohne Zersetzung; beim Schmelzen mit Blei-, Kupfer-, Antimon-, Zinnoxyd und vielen anderen Oxyden reduciren sie dieselben und gehen selbst in cyansaure Salze über, beim Schmelzen mit Schwefelmetallen entstehen Rhodanalkalimetalle. — Von den Cyanverbindungen, welche schwere Metalle enthalten, sind nur wenige in Wasser löslich; alle werden beim Glühen zersetzt. Sie zerfallen dabei entweder, wie die Cyanverbindungen der edlen Metalle, in Cyangas und Metall oder Paracyanmetall oder, wie die der anderen schweren Metalle, in Stickgas und Kohlenmetall. Viele Verbindungen des Cyans mit schweren Metallen werden von verdünnten Sauerstoffsäuren nicht,

von concentrirter Salpetersäure schwierig zersetzt. Durch Erhitzen und Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure werden alle Cyanmetalle zersetzt, Salzsäure zerlegt einige, Schwefelwasserstoff viele.

4. Die Cyanmetalle haben grosse Neigung, sich mit einander zu verbinden, daher lösen sich die meisten Cyanverbindungen der schweren Metalle in Cyankalium auf. Die so entstehenden Verbindungen sind entweder:

a. wirkliche Doppelsalze, z. B. $KC_2N + NiC_2N$, — $[2KCN + Ni(CN)_2]$. Aus deren Lösungen scheiden Säuren, indem sie das Cyankalium zersetzen, die damit verbunden gewesenen Cyanmetalle ab. — Oder sie sind

b. einfache Haloidsalze, in denen ein Metall, z. B. Kalium, verbunden ist mit einem aus Cyan und einem anderen Metall (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom) bestehenden zusammengesetzten Radical. Verbindungen dieser Art sind z. B. das gelbe und rothe Blutlaugensalz, $2K, C_6N_3Fe = K_2Cfy$, — $[K_4Fe(CN)_6]$ und $3K, C_{12}N_6Fe_2 = K_3Cfdy$, — $[K_6Fe_2(CN)_{12}]$. Verdünnte Säuren scheiden aus ihren Lösungen in der Kälte keine Cyanmetalle ab. Ersetzt man das Kalium durch Wasserstoff, so entstehen eigene, mit der Cyanwasserstoffsäure nicht zu verwechselnde Wasserstoffsäuren.

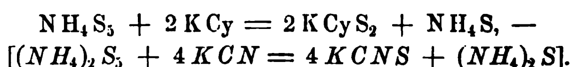
Im Folgenden sollen zuerst die Reactionen der Cyanwasserstoffsäure und der einfachen Cyanverbindungen, sodann die der Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure besprochen werden.

5. *Salpetersaures Silberoxyd* bewirkt in den Lösungen der freien Blausäure und der Cyanalkalimetalle weisse, in Cyankalium leicht, in Ammon etwas schwierig, in verdünnter Salpetersäure nicht lösliche Niederschläge von Cyansilber, AgC_2N, — $[AgCN]$, welche beim Glühen zerlegt werden und metallisches Silber nebst etwas Paracyansilber zurücklassen. Die Empfindlichkeit der Reaction wird, wenn freie Blausäure vorliegt, gesteigert, wenn man erst mit Ammoniak übersättigt, dann mit Silberlösung versetzt und zuletzt mit Salpetersäure ansäuert.

6. Setzt man zu einer Lösung von freier Blausäure *Eisenvitriollösung*, der man einen Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt hat, so entsteht keine Veränderung, fügt man aber einige Tropfen *Kali-* oder *Natronlauge* zu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirt, so bildet sich ein blaugrüner Niederschlag, ein Gemenge von Berlinerblau (vergl. S. 160) und Eisenoxyduloxydhydrat. Setzt man nach etwa 5 Minuten Salzsäure zu, so löst sich das letztere, während das Berlinerblau ungelöst bleibt. Bei sehr geringen Mengen erscheint die Flüssigkeit nach Zusatz der Salzsäure grün und erst nach längerem Stehen setzt sich daraus ein geringer blauer Niederschlag ab. — Aehnliche und im Endresultate gleiche Erscheinungen treten ein, wenn eine schwefel-

saures Eisenoxyd oder Eisenchlorid enthaltende Eisenvitriollösung zur Auflösung eines Cyanalkalimetalles gesetzt und nach einigem Stehen Salzsäure zugefügt wird.

7. Vermischt man eine etwas Blausäure oder Cyanalkalimetall enthaltende Flüssigkeit — bei Anwesenheit freier Blausäure nach Zusatz eines Tropfens schwacher Kali- oder Natronlauge — mit so viel *gelbem Schwefelammonium*, dass die Flüssigkeit gelblich erscheint, erwärmt in einem Porzellanschälchen im Wasserbade, bis die Mischung farblos geworden und das überschüssige Schwefelammonium verflüchtigt oder zersetzt ist und verdampft schliesslich zur Trockne, so enthält der Rückstand nunmehr Schwefelcyanalkalimetall. Man löst denselben in wenig Wasser, macht mit 1 bis 2 Tropfen Salzsäure sauer, lässt einige Minuten stehen und setzt dann Eisenchlorid zu. Blutrothe Färbung lässt das entstandene Schwefelcyan erkennen. Sollte violette Färbung eintreten oder entstandenes Roth rasch verschwinden, so muss zur Hervorrufung der Reaction mehr Eisenchlorid zugesetzt werden (Liebig, Almén). Diese Reaction ist überaus empfindlich. Folgendes Schema versinnlicht den Uebergang der Blausäure in Schwefelcyanalkalimetall:



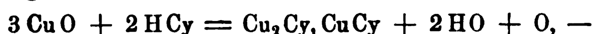
$$NH_4S_5 + 2\,KCy = 2\,KCyS_2 + NH_4S, \text{ —}$$
$$[(NH_4)_2S_5 + 4\,KCN = 4\,KCNS + (NH_4)_2S].$$

Ist ein essigsaures Salz zugegen, so tritt die Reaction erst bei Zusatz von mehr Salzsäure ein. — Will man das Cyan in unlöslichen Verbindungen durch Ueberführung in Eisenrhodanid entdecken, so schmelzt man unterschwefligsaures Natron am Oehr eines Platindrahtes, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht, bringt dann eine kleine Probe der Substanz hinzu, erhitzt kurze Zeit in der Flamme, entfernt, sobald der Schwefel zu brennen anfängt, und taucht die am Oehr befindliche Masse in einige Tropfen Eisenchlorid, die man verdünnt und mit etwas Salzsäure versetzt hat. Ist in der Probe Cyan gewesen, so entsteht jetzt die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids, welche beim Stehen nicht verschwindet. Erhitzt man die Probe zu lange, so misslingt die Reaction, weil alsdann das gebildete Rhodannatrium wieder zerstört wird. Diese Methode ist namentlich geeignet, Cyansilber von Chlor-, Brom- oder Jodsilber zu unterscheiden (A. Fröhde).

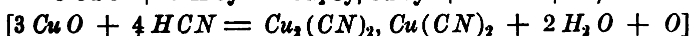
8. Versetzt man eine mässig concentrirte Lösung eines Cyanalkalimetalls mit ein wenig *Pikrinsäurelösung* (1 Pikrinsäure, 250 Wasser) und kocht, so färbt sich die Flüssigkeit durch entstehendes pikrocyaminsaures (isopurpursaures) Kali dunkelroth; die Färbung gewinnt beim Stehen an Intensität. — War die Lösung des Cyanalkalimetalles sehr verdünnt, so darf man nur so viel Pikrinsäure zusetzen, dass die Flüssigkeit eben citronengelb gefärbt erscheint. Nach dem Kochen tritt dann oft nicht sogleich, wohl aber beim Erkalten und

ıgeren Stehen die rothe Färbung ein. Diese von C. D. Braun anʒebene Reaction ist nicht so empfindlich wie die in 6. und 7. beıriebenen, kann aber zur Erkennung von Cyanalkalimetall neben ıtlaugensalz dienen, welches bei gleicher Behandlung kein pikroıminsaures Kali liefert.

9. Tränkt man Filtrirpapier mit *frisch bereiteter weingeistiger Guatinctur* von 3 bis 4 Proc. Harzgehalt, benetzt dasselbe nach dem rdunsten des Weingeistes mit *Kupfervitriollösung* von $^1/_4$ Proc. Salzıalt und bringt dasselbe dann in Luft, welche auch nur eine Spur Blauıredampf enthält, so bläut sich das Papier durch in activem Zunde ausgeschiedenen Sauerstoff:



$$3\,CuO + 2\,HCy = Cu_2Cy, CuCy + 2\,HO + O, \text{ —}$$



$$[3\,CuO + 4\,HCN = Cu_2(CN)_2, Cu(CN)_2 + 2\,H_2O + O]$$

agenstecher, Schönbein). Die Reaction ist äusserst empfindh, aber für Blausäure nicht ohne Weiteres entscheidend, da sich das ajac-Kupferpapier auch in Ammoniak, salpetrige Säure, Ozon, Brom, l, unterchlorige Säure enthaltender Luft bläut. — Noch weniger ıscheidend ist dieselbe, wenn man sie in Lösungen hervorruft, da e Mischung von Guajactinctur mit stark verdünnter Kupfervitriolung nicht bloss durch Blausäure und Cyanmetalle, sondern auch rch lösliche Chlorüre, Bromüre, Jodüre, Fluorüre etc. gebläut wird.

10. Versetzt man eine sehr verdünnte *Jodamylumlösung* mit einer ur Blausäure oder — nach Zusatz von etwas verdünnter Schwefelıre — mit einer Spur eines Cyanalkalimetalles, so verschwindet die rbung sogleich oder nach kurzer Zeit, weil sich das Jod mit der ıusäure in Jodcyan und Jodwasserstoff umsetzt (Schönbein). Sehr pfindliche Reaction, welche aber — da auch viele andere Substanzen lamylum entfärben — allein nie entscheidend ist.

11. In dem Cyanquecksilber lässt sich das Cyan durch die bisher ;egebenen Methoden nicht entdecken. Um es darin aufzufinden, ver;t man seine Lösung mit Schwefelwasserstoff; man erhält hierdurch en Niederschlag von Schwefelquecksilber, in Lösung aber freie Blaure. — Festes Cyanquecksilber wird am leichtesten erkannt, wenn ı es in einer Glasröhre erhitzt (vergl. 3.). — Beim Erhitzen einer ıcksilbercyanidlösung mit Salzsäure oder auch mit Chlornatrium und ılsäure oder mit Chlornatrium und verdünnter Schwefelsäure in einem tillationsapparate erhält man im Destillat einen grossen Theil des ıns als Cyanwasserstoff.

Anhang zur Cyanwasserstoffsäure.

a. Ferrocyanwasserstoffsäure, $2H, C_6N_3Fe = H_2Cfy$, — $[H_4Fe(CN)_6]$. Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist farblos, krystallinisch, in Wasser leicht löslich. Die Lösung reagirt stark sauer. Die Ferrocyanmetalle sind theils in Wasser löslich, wie die, welche Metalle der Alkalien und alkalischen Erden enthalten, grösserentheils aber unlöslich. Alle werden beim Glühen zersetzt; waren sie nicht vollständig entwässert, so entweicht Blausäure, Kohlensäure und Ammoniak, anderenfalls Stickgas und zuweilen Cyan. In der wässerigen Lösung der Ferrocyanwasserstoffsäure oder der Ferrocyanmetalle erzeugt *Eisenchlorid* einen blauen Niederschlag von Eisenferrocyanid (Berlinerblau, vergl. S. 160. 6.), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen braunrothen von Kupferferrocyanid (vergl. S. 180. 9.), *salpetersaures Silberoxyd* fällt Silberferrocyanid, $2Ag, C_6N_3Fe = Ag_2Cfy$, — $[Ag_4Fe(CN)_6]$, als weissen, in Salpetersäure und in Ammon (bei kurzer Einwirkung in der Kälte) nicht löslichen, in Cyankalium löslichen Niederschlag. Beim Kochen mit wässerigem Ammoniak liefert Ferrocyansilber Eisenoxydul, während die Lösung Cyansilber und Cyanammonium enthält (Weith). Vermischt man eine nicht zu verdünnte Lösung eines Ferrocyanalkalimetalles mit *Salzsäure* und überschichtet die Flüssigkeit mit *Aether*, so scheidet sich an der Berührungsstelle Ferrocyanwasserstoffsäure krystallinisch aus. — Ferrocyanalkalimetalle werden in wässeriger Lösung durch *Kohlensäure* nicht zerlegt (Unterschied von Cyanalkalimetallen). Unlösliche Ferrocyanmetalle werden beim Kochen mit *Natronlauge* unter Abscheidung der Oxyde, sofern diese nicht in Natronlauge löslich sind, und Bildung von Ferrocyannatrium zerlegt, beim Erhitzen *ammoniakalischer Silberlösung* mit Ferrocyanverbindungen, z. B. Berlinerblau, scheidet sich Eisenoxyd ab. Die Lösung liefert dann beim Ansäuern mit Salpetersäure einen Niederschlag von Cyansilber (Weith). — Erhitzt man Ferrocyanmetalle mit einer Mischung von 3 Thln. concentrirter *Schwefelsäure* und 1 Thl. Wasser bis zur Verjagung der freien Säure, so werden sie zersetzt und das Cyan als Cyanwasserstoff ausgetrieben; die Metalle bleiben als schwefelsaure Salze zurück. — Beim Eintragen in schmelzenden *Salpeter* bildet sich aus dem Cyan Kohlensäure und Stickgas, die Metalle erhält man als Oxyde in der Schmelze.

b. Ferridcyanwasserstoffsäure, $3H, C_{12}N_6Fe_2 = H_3Cfdy$, — $[H_6Fe_2(CN)_{12}]$. Die Ferridcyanwasserstoffsäure und viele Ferridcyanmetalle sind in Wasser löslich; alle Ferridcyanmetalle zersetzen sich beim Glühen in ähnlicher Art wie die Ferrocyanverbindungen. In den wässerigen Lösungen der Ferridcyanwasserstoffsäure und ihrer Salze bewirkt *Eisenchlorid* keinen blauen Niederschlag, *schwefelsaures*

oxydul dagegen einen blauen von Eisenferridcyanür (vere Seite 158. 8.), *schwefelsaures Kupferoxyd* einen gelbgrünen, lzsäure unlöslichen von Kupferferridcyanid, Cu_3Cfdy, — $Fe_2(CN)_{12}$], *salpetersaures Silberoxyd* einen orangefarbenen, in ersäure nicht, in Ammon und in Cyankalium leicht löslichen von erferridcyanid, Ag_3 Cfdy, — [$Ag_6 Fe_2(CN)_{12}$]. Die wässerigen gen der Ferridcyan-Alkalimetalle werden durch *Kohlensäure* nicht t, *Schwefelwasserstoff* zersetzt dieselben. Es entstehen unter Ablung von Schwefel Ferrocyan-Alkalimetalle und Ferrocyanwasseranaloge Zerlegung erleidet auch freie Ferridcyanwasserstoffsäure omit auch eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Ferridcyann. — Die unlöslichen Ferridcyanmetalle werden beim Kochen mit *nlauge* zerlegt. In der von den abgeschiedenen Metalloxyden abten Flüssigkeit findet man entweder nur Ferridcyannatrium, oder emenge von Ferro- mit Ferridcyannatrium. Beim Erhitzen mit *niakalischer Silberlösung* werden die Ferridcyanverbindungen in her Art wie die Ferrocyanverbindungen zersetzt. Aus dem amkalischen Filtrat fällt Salpetersäure Cyansilber. Beim Erhitzen iner Mischung von 3 Thln. concentrirter *Schwefelsäure* und 1 Thl. er wie beim Schmelzen mit *Salpeter* werden die Ferridcyanmetalle o zerlegt wie die Ferrocyanmetalle.

§. 156.

e. **Schwefelwasserstoffsäure,** HS, — [$H_2 S$].

l. Der Schwefel ist ein fester, spröder, zerreiblicher, geschmackin Wasser unlöslicher Körper. Er stellt bald gelbe oder bräunKrystalle oder so gefärbte krystallinische Massen, bald ein gelbes uch gelb- oder graulich-weisses Pulver dar. Bei 118⁰ C. schmilzt i stärkerem Erhitzen verwandelt er sich in braungelben Dampf, er sich in kalter Luft zu gelbem Pulver, an den Gefässwänden opfen verdichtet. An der Luft erhitzt, verbrennt er mit bläuFlamme zu schwefliger Säure, die sich durch ihren erstickenden h sogleich zu erkennen gibt. Concentrirte Salpetersäure, Königs: und eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure lösen chwefel bei mässigem Erhitzen allmählich, indem sie ihn zu felsäure oxydiren; kochende Natronlauge löst ihn zu einer gelben, felnatrium und unterschwefligsaures Natron enthaltenden Flüssigin kaltem wässerigem Ammon ist er unlöslich, in erwärmtem löst ı etwas. Schwefelkohlenstoff löst den Schwefel in seiner gewöhnModification leicht, doch gibt es auch eine in Schwefelkohlenstoff iche Modification. Eine Wasserstoffflamme mit Schwefel (aber it Schwefelmetallen oder Sulfaten) zusammengebracht, zeigt schön Kernfarbe.

2. Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses, giftiges, durch seinen Geruch nach faulen Eiern leicht erkennbares, in Wasser lösliches, Lackmus vorübergehend röthendes Gas. Entzündet verbrennt dasselbe mit blauer Flamme zu Wasser und schwefliger Säure. — Das Schwefelwasserstoffwasser, dessen Eigenschaften schon S. 64 mitgetheilt sind, wird durch Chlor, Brom, Jod, Eisenchlorid, Uebermangansäure, Chromsäure, salpetrige Säure und andere Oxydationsmittel unter Abscheidung von Schwefel zersetzt.

3. Von den Schwefelmetallen sind nur die alkalischen und alkalisch erdigen in Wasser löslich. Dieselben werden, ebenso wie auch Schwefeleisen, Schwefelmangan und Schwefelzink, von verdünnten Mineralsäuren, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, welches an seinem Geruche und an seiner Wirkung auf Bleilösung (siehe 4.) leicht erkannt wird, zersetzt. War die Schwefelverbindung eine höhere, so scheidet sich gleichzeitig ein weisser Niederschlag von fein zertheiltem Schwefel aus, der sich durch sein Verhalten beim Erhitzen von anderen Niederschlägen leicht unterscheiden lässt. Die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe werden zum Theil von kochender concentrirter Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas, zum Theil nicht von Salzsäure, wohl aber von concentrirter kochender Salpetersäure gelöst. Die Verbindungen des Schwefels mit Quecksilber, Gold und Platin widerstehen mehr oder weniger beiden Säuren, lösen sich aber in erhitztem Königswasser. Bei den Lösungen der Schwefelmetalle in Salpetersäure und Königswasser wird Schwefelsäure gebildet und meistens ausserdem Schwefel abgeschieden. Beim Erhitzen in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre liefern manche Schwefelmetalle — namentlich höher geschwefelte — ein Sublimat von Schwefel. Beim Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron werden alle Schwefelmetalle zersetzt. Den Schwefel findet man im Wasserauszuge der Schmelze als schwefelsaures Alkali.

4. Kommt Schwefelwasserstoff in Lösung oder in Gasform mit *salpetersaurem Silberoxyd* oder *essigsaurem Bleioxyd* zusammen, so entstehen schwarze Niederschläge von Schwefelsilber oder Schwefelblei. Genügt daher der Geruch nicht zur Entdeckung des Schwefelwasserstoffs, so kann man sich durch diese Reagentien aufs Sicherste von seiner Anwesenheit überzeugen. Ist er in Gasform, so bringt man in die zu prüfende Luft ein mit Bleizuckerlösung und ein wenig Ammon befeuchtetes Papierstreifchen, welches die Gegenwart des Schwefelwasserstoffs zu erkennen gibt, indem es sich mit einem braunschwarzen, glänzenden Häutchen von Schwefelblei bedeckt. — Soll eine Spur Schwefelalkalimetall neben freiem oder kohlensaurem Alkali nachgewiesen werden, so mischt man die Flüssigkeit am besten mit einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, welche man bereitet, indem

man Bleizuckerlösung mit Natronlauge versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat.

5. Versetzt man eine Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall enthaltende Flüssigkeit mit Natronlauge, dann mit *Nitroprussidnatrium*, so färbt sich die Flüssigkeit schön roth-violett. Die Reaction ist sehr empfindlich, wird aber hierin von einer Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge doch noch übertroffen.

6. Ueberaus geringe Spuren von Schwefelwasserstoff in wässeriger Lösung lassen sich nachweisen, indem man $^1/_{50}$ Vol. rauchende Salzsäure, einige Körnchen von *schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin**) hinzufügt und, sobald letztere gelöst sind, noch 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit, durch Bildung von Methylenblau, rein blau (H. Caro, E. Fischer).

7. Werden Schwefelmetalle in der äusseren *Löthrohrflamme* erhitzt, so verbrennt der Schwefel darin mit blauer Flamme und unter Verbreitung des bekannten Geruches der schwefligen Säure. Erhitzt man sie in einer an beiden Seiten offenen, schief gehaltenen Glasröhre, in deren oberen Theil man ein feuchtes blaues Lackmuspapier geschoben hat, so wird dies durch die entweichende schweflige Säure geröthet.

8. Kocht man ein fein geriebenes Schwefelmetall in einem Porzellanschälchen mit Kalilauge und erhitzt bis zum anfangenden Schmelzen des *Kalihydrats*, oder schmelzt man die Probe mit Kalihydrat im Platinlöffel, löst dann in wenig Wasser auf, bringt ein Stückchen blankes Silber (eine blank gescheuerte Münze) hinein und erwärmt, so wird diese (durch Schwefelsilber) braunschwarz. Das Silber kann man durch Reiben mit Leder und gebranntem Kalk wieder blank machen (v. Kobell).

9. Mengt man in einem kleinen Cylinder oder weithalsigen Kölbchen das Pulver eines durch Salzsäure nicht oder nur schwierig zersetzbaren Schwefelmetalles mit dem gleichen Volum fein zertheilten *schwefelfreien Eisens* (Ferrum alcoholisatum der Apotheken) und übergiesst einige Millimeter hoch mit mässig verdünnter Salzsäure (auf 1 Volum concentrirter Säure 1 Volum Wasser), so entweicht mit dem Wasserstoff Schwefelwasserstoff, den man leicht erkennt, wenn man mittelst eines lose aufgesetzten Korkes ein mit Bleizuckerlösung getränktes und wieder getrocknetes Papierstreifchen so einklemmt, dass es unter dem Korke nach dessen ganzer Breite liegt und an beiden Seiten hervorragt. — Realgar, Operment und Molybdänit geben die Reaction nicht (v. Kobell).

---

*) In Betreff der Darstellung des Reagens vergleiche Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 226.

§. 157.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Säuren der ersten Gruppe werden die meisten durch salpetersaures Silberoxyd ebenfalls gefällt. Diese Niederschläge können jedoch mit den Silberverbindungen, welche die Säuren der zweiten Gruppe liefern, nicht verwechselt werden, da jene in verdünnter Salpetersäure löslich, diese darin unlöslich sind. — Die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs verhindert die Prüfung auf die anderen Säuren der zweiten Gruppe mehr oder weniger; es muss daher jener, im Falle er zugegen ist, erst entfernt werden, bevor man die Prüfung auf die übrigen Säuren vornehmen kann. Es geschieht diese Entfernung, wenn der Schwefelwasserstoff im freien Zustande zugegen ist, durch blosses Aufkochen, wenn er an ein Alkali gebunden ist, durch Zusatz eines Metallsalzes, welches die anderen Säuren nicht oder nicht aus saurer Lösung fällt. — Cyanwasserstoffsäure kann, auch bei Anwesenheit der Chlor-, Jod- und Bromwasserstoffsäure, durch die ebenso empfindliche als charakteristische Reaction mit Eisenoxyduloxydlösung erkannt werden.

Cyanalkalimetall lässt sich neben Ferro- und Ferridcyanalkalimetall entdecken, indem man die wässerige Lösung mit Kohlensäure behandelt und die Flüssigkeit dann der Destillation unterwirft. Das Cyan des Cyanalkalimetalls findet sich dann als Cyanwasserstoff im Destillate. Auch kann man das Ferrocyan und Ferridcyan mit schwefelsaurem Eisenoxyd, beziehungsweise Oxydul, vorsichtig ausfällen und im Filtrate das Cyan nach §. 155. 6. nachweisen. — Jodwasserstoff lässt sich neben Chlor- und Bromwasserstoff mit Stärkemehl oder Schwefelkohlenstoff unter Zusatz einer salpetrige Säure enthaltenden Flüssigkeit leicht entdecken. Diese Jodreactionen können aber durch die Gegenwart von Cyanverbindungen beeinträchtigt oder verhindert werden, und ebenso wird die Erkennung des Chlors und Broms bei Gegenwart von Jod- oder Cyanverbindungen mehr oder minder schwierig. Es muss daher eventuell vor der Prüfung auf Jod vorhandenes Cyan, und es müssen ferner erforderlichen Falles vor der Prüfung auf Brom und Chlor Cyan oder Jod abgeschieden oder unschädlich gemacht werden. — Die Abscheidung des Cyans gelingt leicht, wenn man die gesammten Silberverbindungen glüht. Cyansilber wird zersetzt, Chlor-, Brom- und Jodsilber erleiden keine Zerlegung. Schmelzt man daher den geglühten Rückstand mit kohlensaurem Natron-Kali und kocht mit Wasser aus, so erhält man Chlor-, Brom- und Jodalkalimetall in Lösung. Auch durch Zink lassen sich die geschmolzenen Silberverbindungen leicht zerlegen. Man übergiesst sie zu dem Behufe mit Wasser, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure und ein Körnchen Zink hinzu, lässt längere Zeit stehen und filtrirt die entstandene Chlor-, Brom- oder Jod-Zinklösung von dem ausgeschiedenen metallischen Silber ab.

Die Abscheidung des Jods von Chlor und Brom lässt sich durch ehandlung der Silberverbindungen mit Ammon, genauer durch Fällung ls Kupferjodür bewerkstelligen. Von Brom allein scheidet man es am enauesten durch Palladiumchlorür, welches nur das Jod fällt; von hlor lässt sich das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul trennen.

Um Brom neben Jod und Chlor zu entdecken, kann man einfach lso operiren. Man versetzt die Flüssigkeit mit ein paar Tropfen verünnter Schwefelsäure, dann mit Stärkekleister und fügt ein wenig othe rauchende Salpetersäure, besser noch eine Auflösung von salpeiger Säure in Schwefelsäure zu. Die Jodreaction tritt sofort ein. Ian fügt nun tropfenweise Chlorwasser zu, bis sie eben wieder verchwunden ist, dann noch ein wenig mehr, um auch das Brom in Freieit zu setzen, welches nun durch Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ufgenommen und erkannt wird. — Man kann das in der stark verünnten Flüssigkeit in Freiheit gesetzte Jod auch mit Chloroform oder chwefelkohlenstoff aufnehmen und in der durch ein nasses Filter abltrirten Flüssigkeit das Brom mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform nd Chlorwasser entdecken. Man kann aber statt dessen auch geradezu ach dem Freimachen des Jods vorsichtig Chlorwasser zufügen; es immt alsdann die durch Jod bedingte violettrothe Färbung mehr und ıehr ab, und sobald sie verschwunden, tritt die bräunlich-gelbe Farbe, elche das Brom den genannten Lösungsmitteln mittheilt, hervor.

Zur Entdeckung der Chlormetalle neben Brom- und Jodmetallen, eziehungsweise zur Nachweisung der drei Halogene neben einander, rhitzt man den frisch gefällten, durch Decantation ausgewaschenen iederschlag des Jod-Brom-Chlorsilbers mit etwa der 80- bis 100fachen ewichtsmenge einer wässerigen Lösung von anderthalbfach-kohlenaurem Ammon (vergl. S. 261, Anmerkung) 2 bis 3 Minuten lang zum ieden, lässt kurze Zeit absitzen, decantirt und wiederholt das Ausochen mit weiterer Lösung von anderthalbfach-kohlensaurem Ammon och einmal. Die Lösung enthält das Chlorsilber (nebst einer Spur romsilber). Behandelt man das zurückgebliebene Jod-Bromsilber mit procentiger Ammoniakflüssigkeit (specifisches Gewicht 0,9783), so löst ich das Bromsilber (mit Spuren von Jodsilber), während fast die anze Menge des Jodsilbers zurückbleibt (H. Hager). Die aus den mmoniakalischen Lösungen gefällten Niederschläge und das ungelöst ebliebene Jodsilber können dann mit kohlensaurem Natron geschmolen, die Schmelze mit Wasser behandelt und die Filtrate, welche nun ein Halogen in fast reinem Zustande enthalten, weiter geprüft weren. Zur Nachweisung des Chlors neutralisirt man die Lösung mit chwefelsäure (die Reaction kann noch etwas alkalisch, darf aber nicht auer sein), verdampft zur Trockne, schmelzt den Rückstand mit saurem bromsaurem Kali zusammen und behandelt die Schmelze nach §. 152. . — Auch auf folgende Art lässt sich Chlor neben Jod und Brom achweisen: Man erhitzt die Lösung, in welcher die Halogene als an

Alkalimetalle oder Metalle der alkalischen Erden gebunden vorausgesetzt werden, mit Essigsäure und Bleihyperoxyd, bis die Flüssigkeit nach dem Absitzen farblos ist und nicht im mindesten mehr nach Jod oder Brom riecht. Hierbei entweicht das Brom und ein Theil des Jods, der Rest des letzteren bleibt als jodsaures Bleioxyd bei dem überschüssig zugesetzten Bleihyperoxyd. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus und fällt aus dem Filtrate das Chlor mit Silberlösung (G. Vortmann).

Auch auf spectralanalytischem Wege lassen sich nach Al. Mitscherlich bei grosser Uebung Chlor, Brom und Jod neben einander erkennen; vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 153 *).

In Betreff der Jodamylumreaction mag hier noch bemerkt werden, dass Salze (Alaun, schwefelsaure Alkalien, schwefelsaure Magnesia etc.) die Empfindlichkeit der Reaction beeinträchtigen, und in Betreff dieser wie der Schwefelkohlenstoffreaction, dass viele organische Substanzen, z. B. Eiweisskörper (Puchot), Resorcin, Orcin und Phloroglucin (Hlasiwetz), namentlich auch Tannin, dieselben ganz verhindern können. Weiter bemerke ich, dass bei Anwesenheit von Schwefelcyanverbindungen — wenn zum Freimachen des Jods salpetrige Säure verwendet wurde — Verwechselungen vorkommen können (Nadler), indem alsdann die Flüssigkeit auch bei Abwesenheit von Jod durch Bildung von Pseudoschwefelcyan röthliche Färbung annimmt. Beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff wird die färbende Substanz von diesem grossentheils aufgenommen.

Was die Mittel Jod in Freiheit zu setzen, anbelangt, so sind ausser den oben angeführten noch viele andere in Vorschlag gekommen, so Jodsäure oder jodsaures Alkali und Salzsäure (v. Liebig), Eisenchlorid und Schwefelsäure, Platinchlorid unter Zusatz von etwas Salzsäure (Hempel), übermangansaures Kali oder Chromsäure in schwach angesäuerter Lösung etc. Hierzu bemerke ich Folgendes: Jodsäure muss mit grösster Vorsicht angewendet werden, weil a. bei Anwesenheit reducirender Körper aus dem Reagens Jod in Freiheit gesetzt wird, und weil b. ein Ueberschuss der Jodsäure die Reaction sogleich vernichtet. — Eisenchlorid unter Schwefelsäurezusatz wirkt bei ganz verdünnten Lösungen nicht sogleich, lässt man aber der Reaction Zeit, so tritt sie mit grösster Empfindlichkeit ein, ein Ueberschuss des Reagens bringt wenig Nachtheil. Des Eisenchlorids kann man sich namentlich auch dann mit Vortheil bedienen, wenn Jod in gasförmigem Zustande in Freiheit gesetzt werden soll, was z. B. bei Anwesenheit

*) Bezüglich des Nachweises kleiner Mengen von Chlormetall neben viel Jodmetall, vergl. Dietzell, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8. 453, — kleiner Mengen Chlor oder Brom neben viel Jod, Bohlig, daselbst 9. 315, — kleiner Mengen Jod in Brom und Brommetallen, Jorissen, das. 19. 353, — des Nachweises von Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferro- und Ferridcyan, ferner von Chlor-, Brom- und Jodsäure in Gemengen aller, Longi, das. 23. 70.

von die Jodamylumreaction verhindernden organischen Substanzen oder Schwefelcyanverbindungen besonders zu empfehlen ist. Man erhitzt alsdann bis fast zum Sieden und lässt die entweichenden Dämpfe auf mit frischem Stärkekleister bestrichenes Papier wirken. Wendet man statt des Eisenchlorids eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd an, so kann man den Rückstand noch zur Prüfung auf Chlor und Brom benutzen. — Uebermangansaures Kali wirkt auch in den verdünntesten Lösungen sofort. Da aber eine durch sehr wenig Jodamylum gefärbte Flüssigkeit auch röthlich erscheint, so kann — bei der Jodamylumreaction — durch die blosse Färbung der Uebermangansäure Verwechselung eintreten. Man darf daher auch diese Reaction erst nach 6 oder 12 Stunden beurtheilen. — Dass man die Art des Operirens mannigfach ändern kann, um die Amylumreaction recht empfindlich zu machen, versteht sich leicht. Wer sich für solche Modificationen interessirt, findet vieles Bemerkenswerthe in den Abhandlungen von Morin*) und von Hempel**).

§. 158.

Seltener vorkommende Säuren der zweiten Gruppe.

1. **Salpetrige Säure,** NO_3, — $[N_2O_3]$. Dieselbe stellt im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ein braunrothes Gas dar. Beim Zusammenkommen mit Wasser zerfällt es, wenigstens grösstentheils, in sich lösende Salpetersäure und Stickoxydgas, welches letztere, wenn die Wassermenge nicht sehr gross ist, zum Theile entweicht, $3NO_3 + HO = HO,NO_5 + 2NO_2$, — $[3N_2O_3 + H_2O = 2HNO_3 + 4NO]$. Die salpetrigsauren Salze werden beim Glühen zersetzt, sie sind grossentheils in Wasser löslich. Behandelt man sie oder ihre concentrirten Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entwickelt sich nicht salpetrigsaures Gas, sondern Stickoxydgas, indem gleichzeitig Salpetersäurehydrat entsteht. Sehr verdünnte Lösungen salpetrigsaurer Salze, z. B. solche, welche im Liter 0,006 g salpetrige Säure oder weniger enthalten, mit verdünnter Schwefelsäure oder Essigsäure angesäuert und destillirt, liefern dagegen ein Destillat, welches fast die ganze Menge der ursprünglich vorhandenen salpetrigen Säure enthält, und zwar enthalten die erst übergehenden 10 bis 20 CC. schon den grössten Theil derselben. Es ist dadurch ein Mittel geboten, die salpetrige Säure in einer kleinen Flüssigkeitsmenge zu erhalten und zu gleicher Zeit von Substanzen zu trennen, welche ihre Auffindung hindern können. Dass diese Methode nicht anwendbar ist, wenn die salpetrige Säure zersetzende Substanzen, z. B. Schwefelwasserstoff, vorhanden sind, versteht sich von selbst. — In den Lösungen salpetrigsaurer Alkalien erzeugt *salpetersaures Silberoxyd* einen weissen, in sehr viel Wasser, besonders beim Erwärmen löslichen Niederschlag, *schwefelsaures Eisenoxydul* bewirkt in neutralen Lösungen eine schwache bräunlich gelbe, bei Zusatz von Essigsäure aber eine durch die Auflösung des Stickoxyds in der Eisenvitriollösung bedingte dunkel schwarzbraune Färbung (Unterschied von Salpetersäure).

*) Journ. f. prakt. Chem. 78. 1.

**) Annal. der Chem. u. Pharm. 107. 102.

Schwefelwasserstoff bewirkt in Lösungen, welche freie salpetrige Säure enthalten sofort, in den Lösungen neutraler salpetrigsaurer Alkalien allmählich einen weissen Niederschlag von ausgeschiedenem Schwefel. *Pyrogallussäure* färbt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung salpetrigsaurer Salze bis zu grosser Verdünnung braun (Schönbein), bei Zusatz von *Cyankaliumlösung* zu salpetrigsaurem Alkali, dann von etwas neutraler *Chlorkobaltlösung* und wenig Essigsäure färbt sich die Flüssigkeit in Folge der Bildung von Nitrocyankobaltkalium rosa-orangefarben (C. D. Braun); ein weit empfindlicheres Reagens auf salpetrige Säure aber ist mit *Stärkekleister versetzte Jodkaliumlösung* oder *Jodzinklösung**), namentlich bei Zusatz von Schwefelsäure (Price, Schönbein). Wasser, welches neben freier Schwefelsäure ein Hunderttausendstel salpetrigsaures Kali enthält, wird bei Zusatz des Reagens nach wenigen Secunden, und solches, welches ein Millionstel enthält, nach wenigen Minuten durch Jodamylum augenfällig blau. Man beachte, dass diese Reaction nur entscheidend ist, wenn keine sonstige Jodmetalle zersetzende Substanz (Jodsäure, Eisenoxyd etc.) zugegen ist. — Versetzt man Wasser mit *Indigolösung*, bis es zur Undurchsichtigkeit tief gebläut ist, dann mit etwas Salzsäure, endlich unter Umrühren mit der Lösung eines *mehrfach geschwefelten Alkalimetalles*, bis das Gemisch eben völlig entbläut erscheint, filtrirt und fügt zu dem klaren Filtrate Wasser, welches wenn auch nur höchst geringe Mengen eines salpetrigsauren Salzes enthält, so entsteht sofort deutlichste Bläuung. Diese Reaction ist zu empfehlen, wenn in der zu prüfenden Flüssigkeit andere reducirende Körper zugegen sind, welche die Bläuung angesäuerten Jodkaliumkleisters verhindern (Schönbein). Man hat aber dabei zu beachten, dass auch andere oxydirende Substanzen Bläuung hervorrufen. — Versetzt man eine salpetrige Säure enthaltende Flüssigkeit, z. B. die mit Essigsäure angesäuerte Lösung von salpetrigsaurem Kali, mit *Rhodankaliumlösung*, so färbt sich die Flüssigkeit nicht, fügt man aber noch Salpetersäure, Salzsäure oder Schwefelsäure zu, so tritt tief dunkle Rothfärbung ein, welche nach Zusatz von etwas Alkohol. oder bei kurzem Kochen verschwindet (Unterschied von Eisenrhodanid). Beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff wird die färbende Substanz von diesem grossentheils aufgenommen. *Uebermangansaures Kali* wirkt nicht auf neutrale Lösungen salpetrigsaurer Salze, bei Zusatz einer verdünnten Säure aber tritt Entfärbung ein und bei Ueberschuss der Uebermangansäure geht alle salpetrige Säure in Salpetersäure über**).

2. Unterchlorige Säure, ClO, — [Cl_2O]. Bei gewöhnlicher Temperatur tief gelbes Gas von unangenehmem, reizendem, dem Chlor ähnlichem Geruche, verpufft beim Erhitzen, dabei in Chlor und Sauerstoff zerfallend, in Wasser löslich. Die verdünnte wässerige Lösung lässt sich destilliren. Die unterchlorigsauren Salze kommen in der Regel vereinigt mit Chlormetallen

*) Eine haltbare Jodzinklösung erhält man nach folgender Vorschrift: 5 g Stärkemehl und 20 g Chlorzink werden mit etwa 100 g destillirtem Wasser, unter Ergänzung des verdampfenden Wassers, so lange gekocht, bis die Häutchen des Amylums fast völlig gelöst sind, dann setzt man 2 g trockenes Jodzink hinzu, verdünnt zu 1 Liter und filtrirt. Die Lösung ist in wohl verschlossener Flasche im Dunkeln aufzubewahren.

**) Weitere Mittel zur Entdeckung geringer, beziehungsweise überaus geringer Mengen von salpetriger Säure sind Diamido-Benzoësäure (P. Griess, Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 92), — Diphenylamin (E. Kopp, daselbst 11. 461), — Karbol- und salpetersaures Quecksilberoxydul (P. C. Plugge, daselbst 14. 131), —

vor, so in Chlorkalklösung, der Javelle'schen Lauge u. s. w.; diese Lösungen verändern sich beim Kochen. Aus dem unterchlorigsauren Salze entstehen — bei verdünnten Lösungen ohne, bei concentrirten unter Sauerstoffentwickelung — Chlormetall und chlorsaures Salz. — Vermischt man die Lösung des Chlorkalks mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure, so entbindet sich Chlor, während beim Einleiten von Kohlensäure in Chlorkalklösung unterchlorige Säure frei wird. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus Chlorkalklösung, welche man mit Salpetersäure so neutralisirt hat, dass sie noch nicht nach Chlor riecht, Chlorsilber; das vorübergehend sich bildende unterchlorigsaure Silberoxyd zerfällt sehr bald in Chlorsilber und chlorsaures Silberoxyd:



$$3(AgO, ClO) = AgO, ClO_5 + 2\,AgCl, \text{ — } [3\,AgClO = AgClO_3 + 2\,AgCl],$$

salpetersaures Bleioxyd bewirkt einen anfangs weissen, allmählich orangerothen, endlich — durch Hyperoxydbildung — braunen Niederschlag, *Manganoxydulsalze* geben braunschwarze Niederschläge von Hyperoxydhydrat. — Freie unterchlorige Säure auf *Quecksilber* einwirkend erzeugt gelbbräunliches Quecksilberoxychlorid (während Chlor Quecksilberchlorür liefert). Ist so wenig unterchlorige Säure neben viel Chlor vorhanden, dass nach dem Schütteln die Farbe des Niederschlages die unterchlorige Säure nicht sicher erkennen lässt, so behandelt man den nach längerem Schütteln entstandenen Niederschlag mit Salzsäure (welche das Oxychlorid löst, das Chlorür aber unverändert lässt), filtrirt und erkennt an dem Vorhandensein von Quecksilberchlorid im Filtrate die unterchlorige Säure. — Unterchlorigsaure Salze lassen sich durch Schütteln ihrer Lösungen mit Quecksilber noch leichter erkennen als die freie Säure, weil bei ihrer Anwesenheit gelbes, allmählich röthlich werdendes Oxyd entsteht, welches sich beim Schütteln an der Glaswand festsetzt. Chlorige Säure und Chlorsäure wirken, wenn sie an Basen gebunden sind, nicht auf Quecksilber ein (Wolters). Eine Auflösung von *übermangansaurem Kali* wird nicht entfärbt. *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden schon von den alkalischen Lösungen etwas, weit energischer aber bei Zusatz einer Säure entfärbt. Färbt man eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure mit Indigotinctur blau und giesst unter gutem Umrühren eine Auflösung von Chlorkalk hinzu, so tritt die Entfärbung erst dann ein, wenn alle arsenige Säure in Arsensäure verwandelt ist.

3. **Chlorige Säure,** ClO_3, — $[Cl_2O_3]$. Gelbgrünes Gas von sehr unangenehmem, eigenthümlichem Geruche, explodirt bei 57° C., dabei in Chlor und Sauerstoff zerfallend, in Wasser löslich. Die Lösung ist höchst intensiv gelb gefärbt, selbst bei grosser Verdünnung. Die chlorigsauren Salze sind meist in Wasser löslich, die Lösungen zersetzen sich leicht, es bildet sich Chlormetall und chlorsaures Salz. — *Salpetersaures Silberoxyd* fällt weisses, in viel Wasser lösliches chlorigsaures Silberoxyd; eine Auflösung von *übermangansaurem Kali* wird durch freie chlorige Säure sofort zersetzt, es scheidet sich nach einiger Zeit ein brauner Niederschlag ab; *Lackmus-* und *Indigotinctur* werden sogleich entfärbt, selbst wenn solche mit arseniger Säure im Ueberschusse versetzt sind. Vermischt man eine schwach angesäuerte, verdünnte Lösung eines *Eisenoxydulsalzes* mit einer verdünnten Lösung von

---

Metadiamidobenzol (P. Griess, daselbst 18. 127), — Sulfanilsäure in Verbindung mit Naphtylamin (P. Griess, daselbst 18. 597), — Fuchsin (A. Jorissen, daselbst 21. 210). — Para-Amidobenzolazodimethylanilin (Meldola, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 17. 256, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 98).

chloriger Säure, so färbt sich die Flüssigkeit vorübergehend amethystfarben und nimmt erst nach einigen Secunden die gelbliche Färbung der Eisenoxydsalze an (Lenssen).

4. **Unterphosphorige Säure,** PO, — [P_2O]. Die concentrirte Lösung ist syrupdick und gleicht der der phosphorigen Säure (§. 148), mit welcher sie auch darin übereinkommt, dass sie, bei Luftabschluss erhitzt, in Phosphorsäurehydrat und nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas zerfällt. Fast alle unterphosphorigsauren Salze sind in Wasser löslich, alle zerfallen beim Glühen in phosphorsaures Salz und, meist selbstentzündliches, Phosphorwasserstoffgas, von welchem sich Antheile in Phosphor und Wasserstoff zersetzen. *Chlorbaryum, Chlorcalcium* und *essigsaures Bleioxyd* fällen nicht (Unterschied von phosphoriger Säure), *salpetersaures Silberoxyd* liefert mit unterphosphorigsauren Salzen anfangs einen weissen Niederschlag von unterphosphorigsaurem Silberoxyd, welches sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen, unter Abscheidung von metallischem Silber schwärzt; aus überschüssigem *Quecksilberchlorid* fällt unterphosphorige Säure, in der Kälte langsam, beim Erwärmen rascher, Quecksilberchlorür. Mit *Zink* und *verdünnter Schwefelsäure* zusammengebracht, liefert die unterphosphorige Säure Phosphorwasserstoff enthaltendes Wasserstoffgas (vergl. phosphorige Säure §. 148).

Dritte Gruppe der anorganischen Säuren.

Säuren, welche weder durch Baryt- noch durch Silbersalze gefällt werden: Salpetersäure, Chlorsäure, (Ueberchlorsäure).

§. 159.

a. Salpetersäure, NO_5, — [N_2O_5].

1. Die wasserfreie Salpetersäure krystallisirt in sechsseitigen Prismen. Sie schmilzt bei 29,5° und kocht ungefähr bei 45° C. (Deville). Das Salpetersäurehydrat ist eine farblose (wenn es Untersalpetersäure enthält, rothe) sehr ätzende, organische Substanzen rasch zerstörende, viele stickstoffhaltige Materien hochgelb färbende, an der Luft rauchende, bei 86° C. siedende Flüssigkeit von 1,522 specifischem Gewicht.

2. Die neutralen Salze der Salpetersäure sind sämmtlich in Wasser löslich; in Wasser unlöslich sind nur einige basische salpetersaure Verbindungen. In starker Glühhitze werden alle salpetersauren Salze zersetzt. Die mit alkalischer Basis liefern anfangs Sauerstoffgas und gehen in salpetrigsaure Salze über, später Sauerstoffgas und Stickgas, andere liefern Sauerstoff und Untersalpetersäure; manche (wasserhaltige) lassen Salpetersäurehydrat entweichen.

3. Wirft man ein salpetersaures Salz auf *glühende Kohlen* oder bringt man Kohle oder einen organischen Körper, z. B. Papier, zu einem schmelzenden salpetersauren Salz, so entsteht eine Verpuffung, das heisst, die Kohle verbrennt auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure mit lebhaftem Funkensprühen.

4. Mischt man ein salpetersaures Salz mit gepulvertem *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine lebhafte, mit deutlicher Feuererscheinung und Knall verbundene Verpuffung. Dieser Versuch darf nur in ganz kleinem Maassstabe ausgeführt werden.

5. Mengt man ein salpetersaures Salz mit *Kupferfeile* und erwärmt das Gemenge in einem Proberöhrchen mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Luft in dem Röhrchen bräunlichroth, indem sich das bei der Oxydation des Kupfers durch die Salpetersäure frei werdende Stickoxydgas mit dem Sauerstoff der Atmosphäre zu Untersalpetersäure vereinigt. Die Färbung ist am deutlichsten wahrnehmbar, wenn man der Länge nach durch das Röhrchen sieht.

6. Versetzt man die Auflösung eines salpetersauren Salzes mit dem gleichen Volumen concentrirter, von Salpetersäure und salpetriger Säure freier *Schwefelsäure*, lässt erkalten und giesst alsdann eine concentrirte Lösung von *Eisenvitriol* darauf, so dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, so färbt sich die Berührungsschicht zuerst purpurfarben, später braun oder bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure röthlich. Mischt man die Flüssigkeiten ein wenig, so verdickt sich die braune Zone. — Die Salpetersäure wird nämlich von dem Eisenoxydul zersetzt, drei Fünftheile ihres Sauerstoffs treten zu dem Oxydul und verwandeln einen Theil desselben in Oxyd, das übrig bleibende Stickoxyd vereinigt sich mit dem noch nicht höher oxydirten Eisenoxydulsalz zu einer eigenthümlichen Verbindung, welche sich in Wasser mit braunschwarzer Farbe löst. — Grössere Mengen von Chlormetallen beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction. — Bei Anwesenheit von seleniger Säure tritt eine ähnliche Reaction ein, mischt man aber die Flüssigkeit und lässt sie stehen, so scheidet sich rothes Selen daraus ab (Wittstock).

7. Kocht man in einem Proberöhrchen etwas Salzsäure, fügt einen oder zwei Tropfen ganz verdünnte *schwefelsaure Indigolösung* zu und kocht nochmals, so bleibt die Flüssigkeit (sofern die Salzsäure chlorfrei war) blau. Setzt man jetzt zu der schwach hellblauen Lösung ein salpetersaures Salz, fest oder gelöst, und erhitzt wiederum zum Kochen, so entfärbt sich die Flüssigkeit durch Zerstörung des Indigblaues. — Zusatz von Chlornatrium steigert die Empfindlichkeit der an und für sich schon sehr empfindlichen Reaction. — Man beachte jedoch, dass andere Oxydationsmittel, namentlich freies Chlor, ebenfalls Entfärbung bewirken.

8. Löst man in einem Porzellanschälchen oder auf einem Uhrglase etwas *Brucin* in reiner concentrirter Schwefelsäure*) und fügt am Rande der Flüssigkeit einen Tropfen einer Salpetersäure enthaltenden Flüssigkeit zu, so färbt sich die Lösung an der Berührungsstelle sofort prächtig roth. Diese Reaction ist ungemein empfindlich. Das Hochroth geht bald in Gelbroth über. Chlorsäure gibt ähnliche Färbung.

9. Löst man 1 Thl. Phenol (Carbolsäure) in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, fügt 2 Thle. Wasser hinzu und bringt einen oder zwei Tropfen dieser Flüssigkeit zu einem festen salpetersauren Salz (z. B. dem Abdampfungsrückstande von einigen Tropfen eines ein salpetersaures Salz enthaltenden Brunnenwassers), so tritt in Folge der Bildung einer Nitroverbindung des Phenols eine röthlichbraune Färbung ein, welche bei Zusatz von einem oder zwei Tropfen concentrirten Ammons durch Bildung von Nitrophenolammon gelb, zuweilen aber auch erst vorübergehend grün wird. Sehr empfindliche Reaction (H. Sprengel). — Dieselbe kann auch so angestellt werden, dass man zu reiner concentrirter Schwefelsäure einen oder zwei Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit bringt, dann einen Krystall Phenol einträgt und ein wenig erwärmt, oder auch so, dass man die auf Salpetersäure zu prüfende Flüssigkeit mit Salzsäure stark ansäuert, etwas Phenol zufügt und auf etwa 80° bis 90° C. erhitzt. Bei Anwesenheit von Salpetersäure tritt immer dunkle Färbung ein, welche in der Regel roth oder braun, unter Umständen aber auch grün ist (H. Hager).

10. Uebergiesst man einige Krystalle *Diphenylamin* mit etwas reiner concentrirter Schwefelsäure, setzt ein wenig Wasser zu und vermischt die entstandene Lösung mit mehr concentrirter Schwefelsäure, so erhält man ein vorzügliches Reagens auf Salpetersäure, welches zur Entdeckung sehr kleiner Mengen am geeignetsten ist, wenn es in 10 CC. nur 1 Milligramm Diphenylamin enthält. Bringt man etwa 0,5 CC. dieser Lösung auf ein Uhrglas oder den umgekehrten Deckel eines Porzellantiegels und lässt einen Tropfen der auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeit in die Mitte des Reagens fallen, so bildet sich in dem Maasse, in welchem die Flüssigkeiten sich mischen, ein Ring von prächtig blauer Farbe (E. Kopp). — Die sehr empfindliche Reaction kann auch in der Weise ausgeführt werden, dass man zu der auf Salpetersäure zu prüfenden Lösung einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem Diphenylamin mischt und dann reine concentrirte Schwefelsäure zufügt, so dass sich zwei Schichten bilden. — Die blauen

*) Die gewöhnliche reine concentrirte Schwefelsäure des Handels gibt meist in Folge eines geringen Gehaltes an Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs mit Brucin schon an und für sich eine rosenrothe Färbung. Gereinigt kann aber eine solche Säure leicht dadurch werden, dass man sie mit Wasser auf 1,4 specif. Gewicht verdünnt und — am besten in einer Platinschale — anhaltend zum Kochen erhitzt.

Färbungen gehen allmählich in Grün über und verschwinden endlich. — Die Deutung der Reaction erheischt Vorsicht, da auch salpetrige Säure, Chlorsäure, unterchlorige Säure, Bromsäure, Jodsäure, Vanadin-, Chrom-, Uebermangan- und Molybdänsäure, ferner Eisenoxydsalze, Wasserstoff- und Baryumhyperoxyd blaue Färbungen liefern (Laar).

11. Setzt man zur Auflösung eines salpetersauren Salzes einige Tropfen einer Lösung von schwefelsaurem *Paratoluidin* und dann ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht, dass sich die Flüssigkeiten nicht mischen, so erscheint an der Berührungsfläche der beiden Flüssigkeiten sofort eine rothe Zone, deren Färbung allmählich in Dunkelgelb übergeht*). Die Reaction ist nicht so empfindlich, wie die Brucin- oder Diphenylaminreaction, dagegen geeignet, Salpetersäure neben kleineren Mengen von salpetriger Säure zu entdecken, da diese anfangs gelbliche oder gelbbraune Färbung erzeugt, welche erst nach einiger Zeit in Roth übergeht (Longi). Chlorsäure und andere Oxydationsmittel liefern ähnliche Färbungen.

12. Sehr kleine Mengen Salpetersäure lassen sich auch in der Art nachweisen, dass man die Salpetersäure zunächst zu salpetriger Säure reducirt. Es kann dies auf nassem wie auf trocknem Wege geschehen; auf nassem, indem man die Lösung der Salpetersäure oder des salpetersauren Salzes mit fein zertheiltem *Zink*, am besten mit *Zinkamalgam*, einige Zeit erhitzt und dann abfiltrirt (Schönbein), — auf trocknem, indem man die zu prüfende Substanz mit reinem kohlensaurem Natron bei mässiger Hitze schmelzt, die erkaltete Masse mit Wasser auszieht und filtrirt. Bringt man nun das eine oder das andere Filtrat mit Jodkaliumstärkekleister und verdünnter reiner Schwefelsäure zusammen, so bläut sich die Flüssigkeit durch Jodamylum, vergleiche §. 158, 1.

13. Bringt man zu Kalilauge ein salpetersaures Salz und fügt etwas *Aluminium* oder etwas *Zink*- und *Eisenfeile* zu, so entbindet sich bei schwachem Erwärmen Ammoniak, welches nach §. 91, 3. leicht erkannt werden kann.

§. 160.

b. Chlorsäure, ClO_5, — $[Cl_2O_5]$.

1. Die Chlorsäure ist in ihrer möglichst concentrirten Lösung eine farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit von schwachem, dem

*) Die Reaction kann auch mit einer schwefelsauren Lösung eines Anilin und Paratoluidin enthaltenden Anilinöls hervorgerufen werden. C. D. Braun empfahl eine solche schon 1867 (Zeitschr. f. analyt. Chem. 6. 72). Die von ihm empfohlene Art, die Reaction anzustellen, weicht von der von Longi angegebenen etwas ab.

der Salpetersäure ähnlichen Geruche. Sie röthet Lackmus und bleicht es sodann. Im verdünnten Zustande ist sie farb- und geruchlos.

2. Die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich. Beim Glühen derselben entweicht entweder ihr gesammter Sauerstoff, während Chlormetalle zurückbleiben, oder es entwickelt sich Chlor und der Sauerstoff der Chlorsäure, während Oxyde zurückbleiben (Chlorate der Erdmetalle).

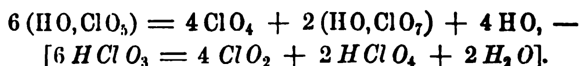
3. Mit *Kohle* oder einem organischen Körper erhitzt, verpuffen die chlorsauren Salze und zwar mit weit grösserer Heftigkeit als die salpetersauren.

4. Mengt man ein chlorsaures Salz mit *Cyankalium* und erhitzt das Gemenge auf Platinblech, so entsteht eine auch bei sehr kleinen Mengen mit starkem Knall und Feuererscheinung verbundene Verpuffung. Man mache den Versuch nur mit ganz kleinen Mengen.

5. Färbt man die Lösung eines chlorsauren Salzes mit etwas schwefelsaurer *Indigolösung* hellblau, fügt ein wenig verdünnte Schwefelsäure zu und tropft alsdann vorsichtig eine geringe Menge von wässeriger schwefliger Säure oder einer Auflösung von schwefligsaurem Natron ein, so verschwindet die Farbe des Indigos sogleich. — Die Ursache dieser ebenso empfindlichen als charakteristischen Reaction ist die, dass die schweflige Säure der Chlorsäure Sauerstoff entzieht und somit Chlor oder eine niedrigere Oxydationsstufe desselben in Freiheit setzt, welche alsdann den Indigo entfärben. Ein Ueberschuss von schwefliger Säure ist natürlich zu vermeiden, weil sonst Schwefelsäure und Salzsäure entstehen.

6. Behandelt man chlorsaure Salze mit mässig verdünnter *Salzsäure*, so setzen sich, am schnellsten beim Erwärmen, die Bestandtheile beider Säuren um, es bildet sich Wasser, Chlor und Unterchlorsäure, ClO_4, — [ClO_2]. Das Proberöhrchen, in dem man den Versuch vornimmt, füllt sich dabei mit grüngelbem Gas von sehr unangenehmem, chlorähnlichem Geruch, die Salzsäure färbt sich grüngelb. Hat man die Salzsäure mit Indigolösung blau gefärbt, so wird, auch bei sehr geringen Mengen eines chlorsauren Salzes, das Indigblau sofort zerstört.

7. Bringt man in ein Uhrglas einige Tropfen *concentrirte Schwefelsäure* und fügt ein wenig chlorsaures Salz hinzu, so wird zunächst Chlorsäurehydrat frei, welches aber sofort in Ueberchlorsäurehydrat, Unterchlorsäure und Wasser zerfällt:



$$6\,(HO,ClO_5) = 4\,ClO_4 + 2\,(HO,ClO_7) + 4\,HO, \text{ —}$$
$$[6\,HClO_3 = 4\,ClO_2 + 2\,HClO_4 + 2\,H_2O].$$

Die Unterchlorsäure färbt die Schwefelsäure hochgelb und gibt sich ausserdem durch ihren charakteristischen, sehr unangenehmen Geruch zu erkennen. Bei diesem Versuche muss Erwärmung vermieden und mit kleinen Mengen operirt werden, sonst erfolgt die Zersetzung leicht

mit solcher Heftigkeit, dass eine Explosion entsteht, denn das grüngelbe Unterchlorsäuregas explodirt schon bei 60° C.

8. Zu Auflösungen von *Brucin* (Luck), *Diphenylamin*, *Paratoluidin* und auch *Phenol* in concentrirter Schwefelsäure verhält sich Chlorsäure wie Salpetersäure oder wenigstens so ähnlich, dass durch diese Reagentien eine sichere Unterscheidung beider Säuren nicht zu bewirken ist. Unterscheiden lässt sich dagegen Chlorsäure von Salpetersäure durch *Phenol* in salzsaurer Lösung (vergl. §. 159. 9), indem jene in einer solchen eine orangerothe Trübung bewirkt.

9. Kocht man eine verdünnte wässerige Lösung eines chlorsauren Alkalis mit einem Gladstone-Tribe'schen *Kupferzinkelement* *), so erfolgt unter Abscheidung von Zinkoxyd vollständige Reduction zu Chloralkalimetall (Thorbe und Eccles). In durch Schwefelsäure angesäuerter Lösung wird die in Freiheit gesetzte Chlorsäure durch den beim Hinzubringen von *Zink* auftretenden nascirenden Wasserstoff in Chlorwasserstoffsäure übergeführt.

§. 161.

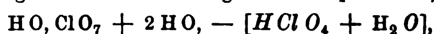
Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den Reactionen, welche zur Erkennung der Salpetersäure angegeben worden sind, geben die mit Eisenvitriol und Schwefelsäure, die mit Kupferfeile und Schwefelsäure, und auch die auf der Ueberführung in salpetrigsaures Salz oder in Ammoniak beruhenden die sichersten Resultate; denn Verpuffung mit Kohle, Detonation mit Cyankalium, Entfärbung der Indigolösung und die empfindlichen Reactionen mit Brucin, Diphenylamin und Paratoluidin gestatten ja, wie angegeben, keine sichere Unterscheidung. Es haben diese letzteren Reactionen daher nur dann Werth, wenn keine Chlorsäure zugegen ist. Freie Salpetersäure erkennt man in einer Flüssigkeit, indem man sie in einem Porzellanschälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft, nachdem man einige Federkielspäne hineingeworfen hat. Gelbfärbung derselben zeigt die Salpetersäure an (Runge). — Von der Gegenwart oder Abwesenheit der Chlorsäure überzeugt man sich, wenn andere Sauerstoffverbindungen des Chlors nicht vorhanden sind, am sichersten, wenn man die Probe unter Zusatz von kohlensaurem Natron glüht und ihre Lösung alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd prüft. War ein chlorsaures Salz zugegen, so ist es beim Glühen zu Chlormetall geworden, und man erhält jetzt einen Niederschlag von Chlorsilber. Diese Prüfung ist jedoch

*) Das Kupferzinkelement stellt man dar durch Behandeln dünnen Zinkblechs mit einprocentiger Kupfervitriollösung, wobei das Zink durch niedergeschlagenes Kupfer schwarz wird. Nach dem Waschen und Trocknen ist das Element zum Gebrauche fertig.

nur dann so einfach, wenn gleichzeitig kein Chlormetall zugegen ist. Ist dies der Fall, so muss salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, zugesetzt und erst, nachdem dieser abfiltrirt ist, unter Zusatz reinen kohlensauren Natrons abgedampft und geglüht werden. In der Regel ist es jedoch nicht nothwendig, diesen umständlichen Weg einzuschlagen, indem schon die Reactionen mit concentrirter Schwefelsäure, sowie mit Indigo und schwefliger Säure, die Gegenwart der Chlorsäure mit völliger Sicherheit und zwar auch dann darthun lassen, wenn salpetersaure Salze zugegen sind. — Soll Salpetersäure neben einer grösseren Menge von Chlorsäure nachgewiesen werden, so versetzt man mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, verdampft wenn nöthig, glüht den Rückstand mässig aber hinlänglich lange, so dass das chlorsaure Salz in Chlormetall übergeht, und prüft alsdann den Rückstand auf Salpetersäure, beziehungsweise salpetrige Säure. — Gilt es Salpetersäure neben salpetriger Säure nachzuweisen, so bringt man zur wässerigen Lösung reinen Harnstoff und fügt die Flüssigkeit nach und nach zu einer Lösung von Harnstoff in verdünnter Schwefelsäure. Es erfolgt dann sofort die Zersetzung der salpetrigen Säure unter Entbindung von Stickgas und Kohlensäure. Setzt man, sobald dieselbe beendigt ist, Jodkalium und dünnen Stärkekleister zu, so bleibt die Flüssigkeit farblos. Fügt man nun ein Stückchen Zink hinzu, so lässt jetzt eintretende Blaufärbung (§. 159. 12.) die Anwesenheit von Salpetersäure erkennen (Piccini*).

§. 162.

Ueberchlorsäure, ClO_7, — [$Cl_2 O_7$]. Die wasserfreie Säure ist nicht bekannt, das Hydrat, HO, ClO_7, — [$HClO_4$], stellt eine farblose, ätzende, an der Luft stark rauchende, beim Aufbewahren sich nach einiger Zeit, beim Auftropfen auf Holzkohle, Holz oder Papier sofort unter heftiger Explosion zersetzende Flüssigkeit. In Verbindung mit 2 Aeq. Wasser, als



$$HO, ClO_7 + 2HO, — [HClO_4 + H_2O],$$

stellt das Säurehydrat nadelförmige Krystalle dar. Das Hydrat und die Krystalle lösen sich unter starker Erhitzung in Wasser. Die verdünnte Lösung, destillirt, liefert erst Wasser, dann verdünnte, zuletzt concentrirte Säure. Alle überchlorsauren Salze sind in Wasser löslich, die meisten sind leicht löslich, alle werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer Basis hinterlassen Chlormetalle unter Entwickelung von Sauerstoff. *Kalisalze* bewirken in nicht zu verdünnten Lösungen einen weissen, krystallinischen, in

*) In Betreff der Auffindung der Salpetersäure neben salpetriger Säure siehe auch Longi (Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 352), in Betreff der Auffindung der Salpetersäure in Lösungen, welche Jod- und Brommetalle, chlorsaure, bromsaure, jodsaure Salze etc. enthalten, Longi (daselbst 23. 149), und bezüglich der Nachweisung von Chlorsäure neben Chlor-, Brom-, Jod-, Cyan-, Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure, auch Brom- und Jodsäure, Longi (daselbst 23. 70).

Wasser schwer, in Weingeist nicht löslichen Niederschlag von überchlorsaurem Kali, KO, ClO_7, — [$KClO_4$], *Baryt-* und *Silbersalze* werden nicht gefällt. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt Ueberchlorsäure in der Kälte nicht, beim Erhitzen schwierig (Unterschied von Chlorsäure). Salzsäure, Salpetersäure und schweflige Säure zersetzen eine wässerige Lösung von Ueberchlorsäure oder überchlorsaurem Salz nicht, zuvor zugefügte Indigotinctur wird daher auch nicht entfärbt (Unterschied von allen übrigen Säuren des Chlors). Durch ein Kupferzinkelement (§. 160. 9) werden überchlorsaure Alkalien nicht reducirt (Unterschied von Chlorsäure).

II. Organische Säuren.

Erste Gruppe.

Die Hydrate der Säuren der ersten Gruppe zerlegen sich beim Erhitzen ganz oder theilweise *), die Säuren werden beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt **), ihre neutralen Kalksalze sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich, die Lösungen ihrer neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid nicht gefällt: Oxalsäure, Weinsteinsäure, (Traubensäure), Citronensäure, Aepfelsäure.

§. 163.

a. Oxalsäure, C_4O_6, — [C_2O_3] = $\overline{O}$.

Ihre Reactionen sind schon §. 145 angegeben worden.

b. Weinsteinsäure, $2HO, C_8H_4O_{10}$, — [$C_4H_6O_6$].

1. Das Weinsteinsäurehydrat stellt farblose, luftbeständige, angenehm sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle dar. In Aether ist Weinsteinsäurehydrat nur wenig löslich (100:0,4 nach E. Bourgoin). Beim Erhitzen auf 100° C. verliert es kein Wasser, bei 170° C. schmilzt es, bei höherer Temperatur verkohlt es unter Verbreitung eines ganz eigenthümlichen, höchst charakteristischen Geruches, welcher dem des gebrannten Zuckers ähnlich ist. Die wässerige Lösung der gewöhnlich vorkommenden Weinsteinsäure, sowie auch die fast aller weinsteinsauren Salze, lenkt die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts ab. — Es gibt jedoch auch eine links drehende, auch in der Krystallgestalt von der gewöhnlichen, rechts drehenden Weinsteinsäure etwas verschiedene Weinsteinsäure, die Antiweinsteinsäure. Beide zeigen aber im Uebrigen gleiche Reactionen.

*) Oxalsäurehydrat, vorsichtig erhitzt, sublimirt zum Theil unzersetzt.

**) Die Zersetzung der Oxalsäure durch kochende Salpetersäure in Kohlensäure und Wasser erfolgt nur langsam.

2. Von den weinsteinsauren Salzen lösen sich die mit alkalischer Basis, auch einige andere, z. B. weinsteinsaure Thonerde, weinsteinsaures Eisenoxyd, in Wasser. Im Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft, scheidet die Lösung des weinsteinsauren Eisenoxyds pulverförmiges basisches Salz ab. Alle in Wasser nicht löslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure aufgenommen. Viele an und für sich in Wasser schwer oder nicht lösliche weinsteinsaure Salze bilden mit weinsteinsauren Alkalien in Wasser lösliche Doppelsalze. Beim Glühen werden die weinsteinsauren Salze unter Abscheidung von Kohle zerlegt und verbreiten dabei denselben Geruch wie die freie Säure.

3. Setzt man zu einer Auflösung von Weinsteinsäure oder zu der eines weinsteinsauren Alkalis eine nicht zu grosse Menge *Eisenoxyd-* oder *Thonerde-*Lösung und dann Ammon oder Kali, so tritt keine Fällung von Eisenoxyd oder Thonerde ein, da die gebildeten weinsteinsauren Doppelsalze von Alkalien keine Zersetzung erleiden. Auch die Fällung mehrerer anderer Oxyde durch Alkalien wird von Weinsteinsäure (aber auch von Citronensäure, Aepfelsäure etc.) verhindert.

4. Freie Weinsteinsäure gibt, mit einem *Kalisalz*, am besten mit essigsaurem Kali, vermischt, einen schwer löslichen Niederschlag von saurem weinsteinsaurem Kali. Dasselbe findet statt, wenn man zu einem in Wasser gelösten neutralen weinsteinsauren Salz essigsaures Kali und freie Essigsäure setzt. Das saure weinsteinsaure Kali löst sich leicht in Alkalien und Mineralsäuren; Weinsteinsäure und Essigsäure befördern seine Löslichkeit in Wasser nicht. Die Abscheidung des Weinsteinniederschlages wird durch Umschütteln oder Reiben der Gefässwände ausserordentlich befördert. Soll die Reaction empfindlich sein, so concentrire man die Weinsteinsäurelösung stark. Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol steigert die Empfindlichkeit. — Bei Anwesenheit von Borsäure tritt die Reaction nur ein, wenn man statt essigsauren Kalis Fluorkalium nimmt, hierdurch Fluorborkalium erzeugt und so der Bildung der leicht löslichen Verbindung von Borsäure, Weinsteinsäure und Kali vorbeugt (Barfoed).

5. *Chlorcalcium*, im Ueberschuss*) zugesetzt, fällt aus der Lösung neutraler weinsteinsaurer Salze weinsteinsauren Kalk,



$$2\,CaO, C_8H_4O_{10} + 8\text{ aq.}, — [Ca\,C_4H_4O_6 + 4\,H_2O],$$

als weissen Niederschlag. Bei Gegenwart von Ammonsalzen entsteht er erst nach einiger (oft erst nach längerer) Zeit; Schütteln oder Reiben der Gefässwände beschleunigt seine Abscheidung. Der Niederschlag ist oder wird wenigstens immer nach einiger Zeit krystallinisch, er

*) Weinsteinsaures Kali oder Natron löst weinsteinsauren Kalk (auch andere in Wasser unlösliche Salze, z. B. phosphorsauren Kalk, schwefelsauren Baryt etc.); es können daher die auf Ausscheidung weinsteinsauren Kalks beruhenden Reactionen erst nach der vollständigen Zersetzung der weinsteinsauren Alkalien eintreten.

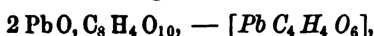
löst sich in kalter, von Kohlensäure ziemlich freier und nicht zu verdünnter Kali- oder Natronlauge zur klaren Flüssigkeit auf. Wird dieselbe aber gekocht, so scheidet sich der gelöste weinsteinsaure Kalk in Gestalt eines gelatinösen Niederschlages aus. Beim Erkalten wird die Lösung wieder klar.

6. *Kalkwasser*, im Ueberschuss*) zugesetzt, erzeugt in den Lösungen neutraler weinsteinsaurer Salze, oder auch in der Lösung freier Weinsteinsäure, wenn es bis zur alkalischen Reaction zugesetzt wird, weisse, anfangs flockige, später krystallinisch werdende Niederschläge, welche, so lange sie noch flockig sind, sowohl von Weinsteinsäure als auch von Salmiaklösung leicht und schnell aufgenommen werden. Aus diesen Lösungen scheidet sich der weinsteinsaure Kalk nach mehreren Stunden wieder in Form kleiner Krystalle an den Wänden des Gefässes ab.

7. *Gypslösung*, im Ueberschuss*) zugesetzt, erzeugt in einer Auflösung von Weinsteinsäure keinen Niederschlag, in der eines neutralen weinsteinsauren Alkalis nach längerer Zeit einen geringen.

8. Uebergiesst man eine, wenn auch sehr geringe, Menge von weinsteinsaurem Kalk mit Ammon, fügt ein kleines Stückchen krystallisirtes *salpetersaures Silberoxyd* hinzu und erhitzt langsam und allmählich, so überziehen sich die Wände des Röhrchens mit einem spiegelnden Ueberzug von metallischem Silber. Bei rascherem Erhitzen oder bei Anwendung von gelöstem salpetersaurem Silberoxyd scheidet sich das reducirte Silber pulverig aus (Arthur Casselmann).

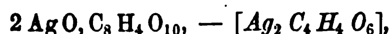
9. *Essigsaures Bleioxyd* fällt die Auflösung der Weinsteinsäure und ihrer Salze weiss. Der ausgewaschene Niederschlag,



$$2\,PbO, C_8H_4O_{10}, \text{ — } [Pb\,C_4H_4O_6],$$

löst sich leicht in Salpetersäure und in kohlensäurefreiem Ammon.

10. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt die freie Säure nicht, die neutralen Salze weiss. Der Niederschlag,



$$2\,AgO, C_8H_4O_{10}, \text{ — } [Ag_2\,C_4H_4O_6],$$

löst sich leicht in Salpetersäure und in Ammon; beim Kochen wird er durch reducirtes Silber sofort schwarz.

11. Fügt man zu einer Lösung von freier Weinsteinsäure oder zu der eines weinsteinsauren Alkalis etwas *Eisenchlorür* oder *schwefelsaures Eisenoxydul*, dann einen oder zwei Tropfen *Wasserstoffhyperoxyd* und schliesslich einen Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge, so tritt eine schön violette Färbung auf (Unterschied von Citronensäure und anderen organischen Säuren). Statt des Wasserstoffhyperoxyds lassen sich auch andere Oxydationsmittel (Chlorwasser, unterchlorigsaures

*) Vergl. die Anmerkung auf Seite 290.

Natron, angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali) verwenden, doch muss man einen Ueberschuss derselben vermeiden (Fenton).

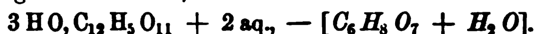
12. Erhitzt man Weinsteinsäurehydrat oder ein weinsteinsaures Salz mit *Schwefelsäurehydrat* (im Wasserbade), so tritt fast gleichzeitig mit der Gasentwickelung Bräunung der Schwefelsäure ein (Unterschied von Citronensäure).

13. Uebergiesst man einen Weinsteinsäurekrystall mit einer gesättigten Lösung von *zweifachchromsaurem Kali* bei gewöhnlicher Temperatur, so färbt sich die die Weinsteinsäure umgebende Zone unter Entbindung von Kohlensäure purpurviolett bis schwarz (Mittel Weinsteinsäure in Citronensäure zu erkennen, denn diese färbt sich, und zwar sehr langsam, kaffeebraun, Cailletet).

§. 164.

c. Citronensäure, $3\,HO,\ C_{12}H_5O_{11}$, — [$C_6H_8O_7$].

1. Die krystallisirte Citronensäure, wie sie durch Abkühlung ihrer Lösung erhalten wird, hat die Formel:



$$3\,HO, C_{12}H_5O_{11} + 2\,aq., — [C_6H_8O_7 + H_2O].$$

Sie krystallisirt in farb- und geruchlosen, angenehm und stark sauer schmeckenden, wasserhellen Krystallen, löst sich mit Leichtigkeit in Wasser und Weingeist, schwerer in Aether (100 : 2,26), verwittert langsam an der Luft, verliert bei 130° C. ihr Krystallwasser; bei stärkerem Erhitzen schmilzt sie und verkohlt dann unter Ausstossung stechender, saurer Dämpfe, deren Geruch von dem der verkohlenden Weinsteinsäure leicht zu unterscheiden ist. Die wässerige Lösung der Citronensäure ist optisch indifferent. — Beim Erhitzen der Citronensäure mit mässig verdünnter Salpetersäure bilden sich neben Nitroverbindungen Oxalsäure und Mesaconsäure.

2. Die citronensauren Salze mit alkalischer Basis sind sowohl im neutralen als auch im sauren Zustande in Wasser leicht löslich; es wird daher Citronensäurelösung durch essigsaures Kali nicht gefällt. Auch die Verbindungen der Citronensäure mit den Metalloxyden, welche schwache Basen sind, z. B. mit Eisenoxyd, lösen sich leicht in Wasser. Im Wasserbade zur Syrupdicke abgedampft, scheidet die Lösung des citronensauren Eisenoxyds kein festes Salz ab. Die citronensauren Salze verhindern, ebenso und aus demselben Grunde wie die weinsteinsauren, die Fällung des Eisenoxyds, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien.

3. *Chlorcalcium* bewirkt in der Lösung der Citronensäure weder so noch beim Kochen einen Niederschlag. Sättigt man aber die etwas concentrirte Lösung der Citronensäure nach Zusatz einer äquiva-

lenten oder nur schwach vorwaltenden Menge von Chlorcalcium*) mit Kali- oder Natronlauge, so entsteht sogleich ein Niederschlag von neutralem citronensaurem Kalk,



$$3\,CaO, C_{12}H_5O_{11} + 4\,aq., — [Ca_3(C_6H_5O_7)_2 + 4\,aq.],$$

der in Kali- oder Natronlauge nicht, in citronensauren Alkalien leicht, in Chlorcalcium etwas schwerer löslich ist. Auch Chlorammonium löst denselben leicht. Wird die mit nicht zu viel Salmiak bereitete Lösung gekocht, so scheidet sich citronensaurer Kalk von derselben Zusammensetzung als weisser, krystallinischer, nunmehr aber in Salmiak nicht mehr löslicher Niederschlag ab. — Sättigt man eine wie oben mit Chlorcalcium vermischte Citronensäurelösung mit Ammon, oder setzt man zur Lösung eines citronensauren Alkalis Chlorammonium, Chlorcalcium und Ammon, so entsteht in der Kälte erst nach vielstündigem Stehen oder bei Zusatz von einem Raumtheil Alkohol ein Niederschlag. Kocht man aber die klare Flüssigkeit, so scheidet sich plötzlich citronensaurer Kalk mit den eben angeführten Eigenschaften ab. — Erhitzt man citronensauren Kalk mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd, so erfolgt keine oder nur eine geringe Reduction des Silbersalzes.

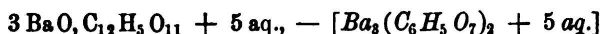
4. *Kalkwasser*, im Ueberschuss*) zugesetzt, bewirkt in der Lösung der Citronensäure oder eines citronensauren Salzes in der Kälte keinen Niederschlag. Erhitzt man aber die Lösung mit einem ziemlichen Ueberschuss von heiss bereitetem Kalkwasser andauernd zum Kochen, so entsteht ein weisser Niederschlag von citronensaurem Kalk, der beim Erkalten wieder grösstentheils verschwindet.

5. *Essigsaurer Baryt* fällt, wenn er im Ueberschuss zu der Lösung citronensaurer Alkalien gesetzt wird, in der Wärme wie in der Kälte einen amorphen Niederschlag von der Formel:



$$3\,BaO, C_{12}H_5O_{11} + 7\,aq., — [Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7\,aq.].$$

Derselbe Niederschlag entsteht auch, wenn man Citronensäure mit überschüssigem Barytwasser versetzt. — In verdünnten Lösungen entsteht der Niederschlag nicht, weil er in Wasser nicht unlöslich ist; erhitzt man aber solche, so scheidet sich zunächst ein amorpher Niederschlag aus, der bald in ein aus mikroskopischen, nadelförmigen Kryställchen bestehendes Salz von der Formel:



$$3\,BaO, C_{12}H_5O_{11} + 5\,aq., — [Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 5\,aq.]$$

übergeht. — Erhitzt man dieses oder das amorphe Salz mit überschüssiger Lösung von essigsaurem Baryt auf dem Wasserbade etwa zwei Stunden hindurch, so bildet sich ein anderes, sehr charakteristi-

*) Citronensaure Alkalien lösen citronensauren Kalk und sind auch für viele andere in Wasser unlösliche Verbindungen (phosphorsauren, oxalsauren Kalk etc.) wirksame Lösungsmittel, daher gelingen die in 3. und 4. genannten, auf Ausscheidung citronensauren Kalks beruhenden Reactionen nur, wenn man so viel Chlorcalcium oder Kalk zufügt, dass alles anwesende citronensaure Alkali zersetzt wird.

sches Salz. Es besteht dieses aus gut ausgebildeten klinorhombischen Säulchen und hat die Formel:



$$2\,(3\,BaO, C_{12}H_5O_{11}) + 7\,aq., — [2\,Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 7\,aq.].$$

Bei starker Verdünnung bildet sich das Salz erst nach dem Einengen. Sehr sichere Reaction auf Citronensäure (H. Kämmerer).

6. Setzt man zu einer Lösung von Citronensäure *essigsaures Bleioxyd* im Ueberschusse, so entsteht ein weisser amorpher Niederschlag von citronensaurem Bleioxyd, der sich — nach dem Auswaschen — in kohlensäurefreiem Ammon leicht löst. Bei mehrstündiger Digestion mit Wasser oder Essigsäure auf dem Wasserbade wird der Niederschlag krystallinisch und ist dann:



$$3\,PbO, C_{12}H_5O_{11} + 3\,aq., — [Pb_3(C_6H_5O_7)_2 + 3\,aq.].$$

Gut ausgebildete Kryställchen zeigt das Mikroskop nicht.

7. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler citronensaurer Alkalien citronensaures Silberoxyd,



$$3\,AgO, C_{12}H_5O_{11}, — [Ag_3\,C_6H_5O_7],$$

als weissen, flockigen Niederschlag. Kocht man grössere Mengen desselben mit nur wenig Wasser, so tritt allmählich Zersetzung unter Ausscheidung von Silber ein.

8. Erhitzt man Citronensäure oder eines ihrer Salze mit *concentrirter Schwefelsäure* im Wasserbade, so entweicht am Anfange Kohlenoxydgas, dann auch Kohlensäure und Aceton ohne gleichzeitige Schwärzung der Schwefelsäure; nach längerem Kochen jedoch wird die Lösung dunkel und es entweicht schweflige Säure.

9. Bringt man Citronensäure (z. B. 0,010 Grm.) mit überschüssiger Ammoniakflüssigkeit (3 CC.) in eine starke, unten zugeschmolzene Glasröhre, schmilzt die Röhre in der Art zu, dass über der Flüssigkeit nur ein kleiner freier Raum bleibt, erhitzt sechs Stunden auf 110° bis 120° C. und lässt dann die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen an der Luft stehen, so erhält man ein intensiv blaues oder grünes Product (Unterschied der Citronensäure von Oxalsäure, Weinsteinsäure und Aepfelsäure und Mittel, kleine Mengen derselben neben diesen Säuren zu erkennen, Sarandinaki, — Sabanin und Laskowsky).

§. 165.

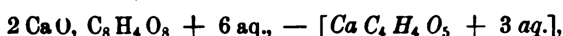
d. Aepfelsäure, $2\,HO, C_8H_4O_8$, — $[C_4H_6O_5]$.

1. Das Aepfelsäurehydrat krystallisirt schwierig in krystallinischen Krusten oder büschelförmig vereinigten Nadeln, welche an der Luft zerfliessen und von Wasser und Alkohol leicht aufgenommen werden. Die verdünnte wässerige Lösung der gewöhnlichen Aepfelsäure

(es gibt auch eine künstlich darstellbare, optisch unwirksame und eine rechts drehende) dreht den polarisirten Lichtstrahl nach links. — Bei längerem Erhitzen auf 140° bis 150° C. geht Aepfelsäurehydrat unter Abgabe von Wasser in Fumarsäurehydrat, $2\,HO, C_8H_2O_6$, — [$C_4H_4O_4$], über. Zwischen 150° und 200° C., in einer Glasröhre oder einem Retörtchen erhitzt, liefert Aepfelsäurehydrat zurückbleibendes Fumarsäurehydrat, während Wasser und wasserfreie Maleïnsäure, $C_8H_2O_6$, — [$C_4H_2O_3$], übergehen. Die letztere vereinigt sich dann mit Wasser theilweise zu Maleïnsäurehydrat, $2\,HO, C_8H_2O_6$, — [$C_4H_4O_4$]. Beim Erhitzen über 200° C. verflüchtigt sich auch die Fumarsäure, zum Theil unzersetzt. Die entstehenden krystallinischen Sublimate, welche sich in der Glasröhre oberhalb der erhitzten Stelle oder im Halse des Retörtchens anlegen, sind für die Aepfelsäure sehr charakteristisch. — Beim Erhitzen mit Salpetersäure liefert die Aepfelsäure unter Kohlensäureentwickelung leicht Oxalsäure.

2. Die Aepfelsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser lösliche Salze. Das saure äpfelsaure Kali ist in Wasser nicht schwer löslich; es wird daher Aepfelsäurelösung durch essigsaures Kali nicht gefällt. Die Aepfelsäure verhindert, wie die Weinsteinsäure, die Fällung des Eisenoxyds u. s. w. durch Alkalien.

3. Setzt man zur Auflösung der Aepfelsäure oder eines äpfelsauren Alkalis *Chlorcalcium*, Chlorammonium und Ammon im Ueberschusse, so bleibt die Flüssigkeit klar, auch bildet sich — wenn die Menge des Chlorammoniums nicht allzu gering war — selbst bei längerem Kochen kein Niederschlag (Unterschied von Citronensäure), fügt man aber zwei bis drei Raumtheile Weingeist zu, so scheidet sich äpfelsaurer Kalk,

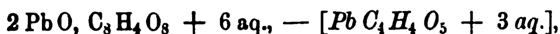


$$2\,CaO, C_8H_4O_8 + 6\,aq., \text{ — } [Ca\,C_4H_4O_5 + 3\,aq.],$$

in weissen Flocken aus. Erhitzt man die Flüssigkeit zuvor fast zum Sieden und setzt nicht mehr, als zur Fällung eben nöthig, heissen Weingeist zu, so setzt sich der Niederschlag in Gestalt weicher, an den Glaswandungen anhaftender Klümpchen ab, die beim Erkalten erhärten und dann durch Druck in ein krystallinisches Pulver zerbröckeln (Barfoed). Mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd erhitzt, bewirkt der äpfelsaure Kalk keine oder fast keine Abscheidung von Silber. In siedend heissem Kalkwasser löst sich der äpfelsaure Kalk (Unterschied und Trennungsmittel von citronensaurem Kalk, Fleischer).

4. *Kalkwasser* schlägt weder die freie noch die gebundene Aepfelsäure nieder. Auch beim Kochen bleibt die Flüssigkeit, sofern das Kalkwasser mit siedendem Wasser bereitet war, vollkommen klar.

5. *Essigsaures Bleioxyd* fällt aus der Lösung der Aepfelsäure und der äpfelsauren Salze äpfelsaures Bleioxyd,



$$2\,PbO, C_8H_4O_8 + 6\,aq., \text{ — } [Pb\,C_4H_4O_5 + 3\,aq.],$$

als weissen Niederschlag. Die Fällung ist am vollständigsten, wenn man die Flüssigkeit durch Ammon neutral macht, indem der Niederschlag in freier Aepfelsäure und Essigsäure wie auch in Ammon etwas löslich ist. Erhitzt man die Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, zum Kochen, so löst sich ein Theil, der Rest schmilzt und gleicht alsdann unter Wasser geschmolzenem Harz. Aus der heissen Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in Nädelchen oder Plättchen ab. Gilt es, das Schmelzen des äpfelsauren Bleioxyds mit kleinen Mengen hervorzurufen, so erwärmt man erst schwach, bis sich der Niederschlag zusammengezogen hat, giesst dann den grössten Theil der Flüssigkeit ab und erhitzt den Rest derselben mit dem Niederschlage bis zum Sieden. Diese Reaction ist nur dann deutlich, wenn man das äpfelsaure Bleioxyd ziemlich rein hat; ist es mit anderen Bleisalzen gemengt, setzt man z. B. Ammon zu, bis die Flüssigkeit alkalisch ist, so tritt sie nicht oder nur unvollkommen ein.

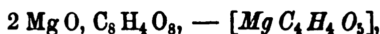
6. *Salpetersaures Silberoxyd* fällt aus den Lösungen neutraler äpfelsaurer Alkalien äpfelsaures Silberoxyd,



$$2\,Ag\,O,\ C_8\,H_4\,O_8,\ —\ [Ag_2\,C_4\,H_4\,O_5],$$

als weissen, bei längerem Stehen oder beim Kochen ein wenig grau werdenden Niederschlag.

7. Versetzt man die Auflösung freier Aepfelsäure in der Wärme mit reiner oder kohlensaurer *Magnesia*, bis sie nicht mehr sauer ist, filtrirt, concentrirt durch Abdampfen und versetzt die heisse Lösung mit heissem Weingeist, so scheidet sich äpfelsaure Magnesia,



$$2\,Mg\,O,\ C_8\,H_4\,O_8,\ —\ [Mg\,C_4\,H_4\,O_5],$$

als zähe, klebrige, gummiartige Masse an den Glaswandungen ab. Beim Erkalten wird sie hart. Von Citronensäure lässt sich die Aepfelsäure durch diese Reaction nicht unterscheiden (Barfoed).

8. Wird Aepfelsäure mit concentrirter *Schwefelsäure* im Wasserbade erhitzt, so entwickelt sich anfangs Kohlensäure und Kohlenoxydgas, dann wird die Flüssigkeit braun und schwarz, unter Entwickelung von schwefliger Säure.

§. 166.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von den abgehandelten organischen Säuren ist die Oxalsäure dadurch charakterisirt, dass ihr Kalksalz aus seiner Lösung in Salzsäure sofort durch Ammon und auch durch essigsaures Natron gefällt wird, sowie dadurch, dass Gypslösung die freie Säure sogleich fällt. Die Weinsteinsäure zeichnet sich durch die Schwerlöslichkeit ihres sauren Kalisalzes, die Löslichkeit ihres Kalksalzes in kalter Natron- und Kalilauge, das Verhalten des-

selben zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd und den Geruch aus, den sie und ihre Salze beim Erhitzen verbreiten. Man entdeckt sie neben den anderen Säuren stets am sichersten mit Hülfe von essigsaurem Kali, bez. Fluorkalium (§. 163. 4.). Ueber die Unterscheidung der Weinsteinsäure von den anderen organischen Säuren durch Kobaltihexaminchlorid (nach C. D. Braun) vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 349. — Die Citronensäure wird in der Regel durch ihr Verhalten zu Kalkwasser oder zu Chlorcalcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak erkannt, doch wird dabei stets die Abwesenheit oder die vorherige Abscheidung von Oxalsäure und Weinsteinsäure, sowie die Anwendung eines genügenden Ueberschusses von Kalkwasser, beziehungsweise einer richtig bemessenen Menge von Chlorcalcium vorausgesetzt. Zu sehr guter und sicherer Erkennung derselben dient ferner die mikroskopische Betrachtung des Barytsalzes (§. 164. 5.), sowie die Herstellung des in §. 164. 9. besprochenen blauen oder grünen Zersetzungsproductes. — Die Aepfelsäure wäre durch das Verhalten ihres Bleisalzes beim Erhitzen unter Wasser ganz gut gekennzeichnet, hätte diese Reaction grössere Empfindlichkeit und würde sie nicht so leicht durch die Anwesenheit anderer Säuren verhindert. Das sicherste Mittel, die Aepfelsäure zu erkennen, ist, sie durch Erhitzen in einer Glasröhre in Maleïnsäure und Fumarsäure zu verwandeln; doch ist es hierzu erforderlich, reines Säurehydrat zu haben. Von der Citronensäure und Weinsteinsäure unterscheidet sich die Aepfelsäure auch dadurch, dass ihr Bleisalz in Ammon schwer löslich ist, während sich citronensaures und weinsteinsaures Bleioxyd in kohlensäurefreiem Ammon mit grösster Leichtigkeit lösen. Citronensaurer und äpfelsaurer Kalk lassen sich mit Hülfe siedenden Kalkwassers trennen, welches diesen löst, jenen zurücklässt. — Ist von den vier besprochenen Säuren nur eine in Lösung, so kann sie mit Kalkwasser leicht gefunden werden, denn Aepfelsäure wird gar nicht, Citronensäure erst beim Kochen, Weinsteinsäure und Oxalsäure schon in der Kälte gefällt; der durch Weinsteinsäure erzeugte Niederschlag löst sich bei Zusatz von Salmiak, der oxalsaure Kalk dagegen nicht. — Sind die vier Säuren zusammen in Lösung, so fällt man in der Regel erst durch etwas im Ueberschusse zugesetztes Chlorcalcium und Ammon bei Gegenwart von Salmiak Oxalsäure und Weinsteinsäure. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass unter diesen Umständen der weinsteinsaure Kalk erst nach längerer Zeit, etwa nach zwei Stunden, einigermaassen vollständig niederfällt (er lässt sich von oxalsaurem durch Behandeln mit Natronlauge trennen), sowie dass citronensaures Alkali, wenn es in einiger Menge zugegen ist, die vollständige Ausfällung der Oxalsäure und noch mehr die der Weinsteinsäure verhindert. — Fügt man zu dem Filtrat vorsichtig Weingeist in nur mässiger Menge, so schlägt sich der citronensaure Kalk (und mit ihm die Reste des oxalsauren und weinsteinsauren Kalkes) nieder. Filtrirt man und versetzt das Filtrat mit mehr Wein-

geist, so erhält man den äpfelsauren Kalk. Aus diesem stellt man dann das Säurehydrat dar, indem man den Kalkniederschlag in Essigsäure löst, Weingeist zufügt und, wenn nöthig, filtrirt. Das Filtrat fällt man mit essigsaurem Bleioxyd, neutralisirt mit Ammon, wäscht den Niederschlag aus, rührt ihn in Wasser, zerlegt durch Schwefelwasserstoff und verdampft das Filtrat zur Trockne.

Eine andere, bessere Methode zur Nachweisung der Aepfelsäure neben den drei anderen Säuren besteht darin, dass man die Säuren an Ammon bindet, die Lösung stark concentrirt, die noch warme mit Ammon neutralisirt (denn während des Abdampfens haben sich saure Salze gebildet) und 8 Vol. starken Alkohol (von 98 Proc.) zusetzt. Nach 12 bis 24 Stunden filtrirt man die Lösung des äpfelsauren Ammons von dem ausgeschiedenen oxalsauren, weinsteinsauren und citronensauren Ammon ab, fällt die Aepfelsäure mit essigsaurem Bleioxyd und prüft dieses und das daraus dargestellte Säurehydrat weiter (Barfoed). — Soll wenig Citronen- oder Aepfelsäure neben viel Weinsteinsäure erkannt werden, so fälle man zunächst diese mit essigsaurem Kali unter Zusatz eines gleichen Volumens starken Alkohols. Im Filtrate lassen sich alsdann die anderen Säuren durch Chlorcalcium und Ammon vollständig niederschlagen, wenn man die Weingeistmenge noch etwas vermehrt. Der äpfelsaure Kalk kann schliesslich durch Behandeln mit siedend heissem Kalkwasser vom citronensauren getrennt werden.

Zur Prüfung der Citronensäure auf Weinsteinsäure empfiehlt sich weiter vor Allem das einstündige Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade (1 Grm. mit 10 CC.), wobei reine Citronensäure nur eine citronengelbe, weinsteinsäurehaltige eine bräunliche bis rothbraune Flüssigkeit liefert (E. Schmidt, Pusch), wie auch die Prüfung mit saurem chromsaurem Kali (§. 163. 13.).

§. 167.

Traubensäure, $2\,HO, C_8H_4O_{10}$, — [$C_4H_6O_6$].

Die krystallisirte Traubensäure ist $2\,HO, C_8H_4O_{10} + 2\,aq.$, — [$C_4H_6O_6 + aq.$]. Das Krystallwasser entweicht an der Luft langsam, bei 100^0 C. rasch (Unterschied von Weinsteinsäure). Zu Lösungsmitteln verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure. — Die traubensauren Salze zeigen ebenfalls ein dem der weinsteinsauren sehr ähnliches Verhalten. In Wassergehalt, Form und Löslichkeit weichen jedoch manche von den entsprechenden weinsteinsauren Salzen ab. Die wässerigen Lösungen der Traubensäure und ihrer Salze üben keine ablenkende Wirkung auf das polarisirte Licht (Unterschied von der Weinsteinsäure und Antiweinsteinsäure). *Chlorcalcium* fällt aus den Lösungen der freien Säure wie ihrer Salze traubensauren Kalk, $2\,CaO, C_8H_4O_{10} + 8\,aq.$, — [$CaC_4H_4O_6 + 4\,aq.$], als weisses krystallinisches Pulver. Der Niederschlag wird aus seiner Lösung in Salzsäure durch Ammon sogleich oder doch sehr bald niedergeschlagen

Unterschied von Weinsteinsäure). Er löst sich in Kali- und Natronlauge und fällt beim Kochen nieder (Unterschied von Oxalsäure). *Kalkwasser* im Ueberschuss erzeugt sogleich einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Salmiak, auch nicht in Essigsäure löst (Unterschied von Weinsteinsäure). — *Gypslösung* bringt in einer Auflösung von Traubensäure sogleich keinen Niederschlag hervor (Unterschied von Oxalsäure), nach 10 bis 15 Minuten scheidet sich jedoch traubensaurer Kalk aus (Unterschied von Weinsteinsäure); in Auflösungen neutraler Salze entsteht der Niederschlag sogleich. — Zu *Kalisalzen* verhält sich die Traubensäure wie die Weinsteinsäure. Lässt man traubensaures Natronkali oder Natronammon krystallisiren, so erhält man zwei Arten von Krystallen, welche sich wie Bild und Spiegelbild gleichen. Die einen enthalten gewöhnliche (rechts drehende) Weinsteinsäure, die anderen Antiweinsteinsäure, d. h. eine Säure, welche ganz mit der Weinsteinsäure übereinkommt, aber das polarisirte Licht links dreht. Löst man die zwei Arten von Krystallen wieder zusammen auf, so zeigt die Lösung wieder die Reactionen der Traubensäure.

Zweite Gruppe der organischen Säuren.

Die Hydrate der Säuren der zweiten Gruppe sind unverändert oder nur in wasserfreie Säure und Wasser zerlegt sublimirbar, sie werden beim Erhitzen mit Salpetersäure entweder nicht zersetzt (Bernsteinsäure) oder nur in Nitrosäuren verwandelt (Benzoësäure, Salicylsäure). Die Kalksalze sind in Wasser leicht löslich (Benzoësäure, Salicylsäure) oder schwer löslich (Bernsteinsäure), die Lösungen der neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid gefällt (Bernsteinsäure, Benzoësäure) oder ganz intensiv gefärbt (Salicylsäure): Bernsteinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure.

§. 168.

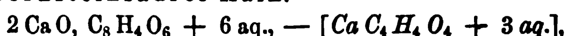
a. Bernsteinsäure, $2 HO, C_8 H_4 O_6$, — [$C_4 H_6 O_4$].

1. Das Bernsteinsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen, säulenförmigen oder auch tafelförmigen Krystallen. Es löst sich leicht in heissem Wasser wie in heissem Alkohol, schwerer in den kalten Flüssigkeiten, wenig in Aether (100 : 1,265). Längere Zeit auf 140° C. erhitzt, sublimirt das Säurehydrat zum Theil unzersetzt, zum Theil verliert es Wasser und sublimirende wasserfeie Säure. Rasch erhitzt, schmilzt das Hydrat bei 180° C. und siedet bei 235° C., wobei es grösstentheils in wasserfreie Säure und Wasser zerfällt. Die sublimirte wasserfreie Säure stellt seideglänzende Nadeln dar. — An der Luft erhitzt, verbrennt die Bernsteinsäure mit blauer, nicht russender Flamme. Das Bernsteinsäurehydrat ist, wenn rein, geruchlos, von schwach saurem Geschmacke. Die officinelle, nach brenzlichem Oel riechende Säure

hinterlässt beim Verflüchtigen einen mässigen kohligen Rückstand. Die Bernsteinsäure wird nicht zersetzt, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, daher man sie durch halbstündiges Kochen damit, wobei etwa vorhandenes Bernsteinöl zerstört wird, leicht rein erhalten kann.

2. Die bernsteinsauren Salze werden beim Glühen zersetzt; die mit alkalischer oder alkalisch erdiger Base gehen dabei unter Kohleabscheidung in kohlensaure Verbindungen über. Von den bernsteinsauren Salzen sind viele in Wasser löslich. Das bernsteinsaure Natron lässt sich, weil es in starkem Alkohol wenig löslich ist und im neutralen wie sauren Zustande gut krystallisirt, auch aus sehr unreinen Flüssigkeiten leicht rein erhalten und somit zur Aufsuchung und Abscheidung der Bernsteinsäure benutzen *). — Beim Erhitzen der bernsteinsauren Salze mit saurem schwefelsaurem Kali im Röhrchen sublimirt die Säure. — Aus den Salzen kann man ferner die Säure durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraction mit absolutem Alkohol in der Wärme erhalten; auch beim wiederholten Ausschütteln von mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösungen mit Aether erhält man fast alle Bernsteinsäure in ätherischer Lösung.

3. Setzt man zur Auflösung der Bernsteinsäure oder eines bernsteinsauren Alkalis *Chlorcalcium*, Chlorammonium und Ammon im Ueberschusse, so bleibt die Flüssigkeit kalt wie auch, wenn die Menge des Salmiaks nicht zu gering war, beim Kochen klar. Fügt man aber 2 bis 3 Vol. Weingeist zu, so scheidet sich — oft erst nach einiger Zeit — bernsteinsaurer Kalk:



$$2\,CaO,\ C_8H_4O_6 + 6\,aq., \text{ — } [Ca\,C_4H_4O_4 + 3\,aq.],$$

krystallinisch aus.

4. *Chlorbaryum* bewirkt in den Lösungen bernsteinsaurer Alkalien, nicht aber in der Lösung freier Bernsteinsäure, meist erst nach einiger Zeit, einen weissen, krystallinischen Niederschlag von bernsteinsaurem Baryt,



$$2\,BaO,\ C_8H_4O_6, \text{ — } [Ba\,C_4H_4O_4].$$

Erwärmen begünstigt die Abscheidung. Bei Zusatz von Alkohol scheidet er sich auch aus verdünnten Lösungen rasch ab.

5. *Eisenchlorid*, vorsichtig mit ganz verdünntem Ammon versetzt, bis die Flüssigkeit dunkelbraunroth aber noch klar ist, bewirkt in einer Auflösung von neutralem bernsteinsaurem Alkali einen bräunlich blassrothen, voluminösen Niederschlag von basisch bernsteinsaurem Eisenoxyd,



$$Fe_2O_3,\ C_8H_4O_6, \text{ — } [2\,Fe_2(C_4H_4O_4)_3 + Fe_2O_3].$$

Der Niederschlag löst sich leicht in Mineralsäuren, von Ammon wird er zersetzt, indem sich ein sehr basisches bernsteinsaures Eisenoxyd von minder voluminöser Beschaffenheit abscheidet, während der grösste

*) Vergl. Meissner und Jolly, Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 502.

Theil der Bernsteinsäure als bernsteinsaures Ammon gelöst wird. Weinsteinsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Ausfällung des bernsteinsauren Eisenoxyds.

6. *Essigsaures Bleioxyd* erzeugt, tropfenweise zur Auflösung freier Bernsteinsäure oder bernsteinsaurer Alkalien gesetzt, einen weissen amorphen Niederschlag, der sich in überschüssiger Bernsteinsäure, in bernsteinsaurem Alkali sowie in Bleizuckerlösung sofort wieder löst, bald aber aus diesen Lösungen krystallinisch niederfällt. Dieser Niederschlag, neutrales bernsteinsaures Bleioxyd,



$$2\,PbO,\ C_8H_4O_6,\ —\ [Pb\,C_4H_4\,O_4],$$

löst sich in Wasser, auch siedendem, Bernsteinsäure- und Bleizuckerlösung kaum, in Salpetersäure leicht, etwas schwieriger in Essigsäure; beim Behandeln mit Ammon geht er in ein basisches Salz über.

§. 169.

b. **Benzoësäure,** $HO,\ C_{14}H_5O_3,\ —\ [C_7H_6O_2]$.

1. Das Benzoësäurehydrat stellt im reinen Zustande geruchlose, gewöhnlich aber schwach aromatisch riechende, weisse Blättchen oder Nadeln, oder auch nur ein krystallinisches Pulver dar. Es schmilzt bei 121,4° C., siedet bei 250° C. und verflüchtigt sich vollständig. In offener Schale erhitzt, verdampft es schon bei 100° C. in erheblicher Menge. Seine Dämpfe erzeugen ein ganz eigenthümliches Kratzen im Schlunde und reizen zum Husten; vorsichtig abgekühlt, verdichten sie sich zu glänzenden Nadeln. Entzündet brennen die Dämpfe der Säure mit leuchtender, russender Flamme. Das gewöhnliche officinelle Benzoësäurehydrat riecht nach dem Benzoëharz und hinterlässt beim Erhitzen einen geringen kohligen Rückstand. Das Benzoësäurehydrat löst sich bei 0° in 588, bei 20° in 345, bei 100° C. in 17 Thln. Wasser (Bourgoin), von Alkohol wie von Aether wird es leicht aufgenommen. Eine gesättigte alkoholische Auflösung wird daher durch Wasser milchig getrübt. Die Lösungen des Benzoësäurehydrats reagiren sauer. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich zur farblosen Flüssigkeit. Wasser scheidet es aus derselben unverändert ab.

2. Die benzoësauren Salze sind meistens in Wasser löslich; unlöslich sind nur diejenigen, welche schwache Basen, z. B. Eisenoxyd, enthalten. Die löslichen haben einen eigenthümlichen, reizenden Geschmack. Setzt man zu ihren concentrirten wässerigen Lösungen eine **starke** *Säure*, so wird die Benzoësäure in Freiheit gesetzt und **scheidet sich als** Hydrat, in Gestalt eines blendend weissen, schwer **löslichen Pulvers ab.** Auf gleiche Weise wird die Benzoësäure aus **ihren unlöslichen** Salzen abgeschieden, wenn man diesen stärkere

Säuren zusetzt, welche mit den Basen, an die die Benzoësäure gebunden war, lösliche Salze bilden.

3. *Eisenchlorid*, vorsichtig mit stark verdünntem Ammon versetzt, bis die Lösung dunkelbraunroth aber noch klar ist, fällt aus den Lösungen neutraler benzoësaurer Alkalien alle Benzoësäure in Verbindung mit Eisenoxyd. Der voluminöse, fleischfarbene Niederschlag basisch benzoësaures Eisenoxyd,
$2 Fe_2 O_3, 3 (C_{14} H_5 O_3) + 15 aq.$, — $[Fe_2 (C_7 H_5 O_2)_6 + Fe_2 O_3 + 15 aq.]$,
wird beim Behandeln mit Ammon in ähnlicher Weise zersetzt wie das bernsteinsaure Eisenoxyd, unterscheidet sich aber von letzterem dadurch, dass er sich in wenig Salzsäure unter Abscheidung des grössten Theiles der Benzoësäure löst. Weinsteinsaure Alkalien verhindern oder beeinträchtigen die Fällung des bernsteinsauren Eisenoxyds.

4. *Essigsaures Bleioxyd* schlägt freie Benzoësäure nicht, benzoësaure Salze mit alkalischer Basis aber flockig nieder. Der Niederschlag,



$$PbO, C_{14} H_5 O_3 + aq., — [Pb (C_7 H_5 O_2)_2 + aq.],$$

löst sich nicht in benzoësaurem Natron, wohl aber in einem Ueberschuss der Bleilösung wie auch in Essigsäure. Beim Erhitzen der gefällten Lösung zum Sieden löst sich der Niederschlag nicht, auch Ammoniak löst denselben nicht.

5. Versetzt man eine Lösung von Benzoësäure oder die eines benzoësauren Alkalis mit *Chlorbaryum-* oder *Chlorcalciumlösung*, *Ammon* und *Weingeist*, so entsteht kein Niederschlag (Unterschied von Bernsteinsäure).

§. 170.

c. **Salicylsäure**, $HO, C_{14} H_5 O_5$, — $[C_7 H_6 O_3]$.

1. Das Salicylsäurehydrat krystallisirt in farb- und geruchlosen Prismen. Es löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter, 1 Thl. bedarf bei 0° 666, bei 20° 370, bei 100° C. 12,6 Thle. (Bourgoin); es löst sich sehr reichlich in Alkohol und in Aether, auch in Amylalkohol und Chloroform. Es schmilzt bei 155° C. und sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen unverändert in Nadeln; rasch stark erhitzt, zerfällt es theilweise in Kohlensäure und Phenol. Beim Kochen einer wässerigen Salicylsäurelösung verflüchtigt es sich in erheblicher Menge. Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer. Bei Einwirkung starker Salpetersäure auf Salicylsäurehydrat in der Wärme entstehen Nitrosalicylsäuren.

2. Die Salicylsäure bildet mit Basen zwei Reihen von Salzen, welche man, wenn auch nicht richtig, als neutrale und basische zu bezeichnen pflegt. Die Lösungen der Alkalisalze färben sich, zumal bei Gehalt an basischen Salzen, beim Erhitzen der Lösungen an der

Luft bräunlich. Die neutralen salicylsauren Salze sind meist in Wasser leicht löslich, von den basischen aber lösen sich viele in Wasser wenig oder nicht. Beim Erhitzen liefern die meisten salicylsauren Salze Phenol. *Mineralsäuren* fällen aus den genügend concentrirten Lösungen Salicylsäurehydrat als weissen Niederschlag. Essigsäure bewirkt keine Fällung.

3. Setzt man zu der wässerigen Lösung der Salicylsäure oder zu der ihrer Salze *Eisenchlorid*, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv violett. Freie Essigsäure beeinträchtigt die Empfindlichkeit der sehr charakteristischen Reaction, Salzsäure wie Ammoniak vernichten sie.

4. *Essigsaures Bleioxyd* bewirkt in den Lösungen neutraler salicylsaurer Alkalien einen weissen Niederschlag von salicylsaurem Bleioxyd,



$$PbO, C_{14}H_5O_5 + aq., \; — \; [Pb(C_7H_5O_3)_2 + aq.],$$

der sich im Ueberschusse des essigsauren Bleioxyds, wie auch in Essigsäure, nicht aber in Ammon löst. Erhitzt man die Fällung, so löst sich der Niederschlag. Aus der erkaltenden Lösung scheidet er sich in Kryställchen aus.

5. *Chlorcalcium* wie *Chlorbaryum* fällen die Lösungen salicylsaurer Alkalien nicht, auch nicht bei Zusatz von Ammon und Weingeist.

6. Mischt man eine Auflösung von Salicylsäure in *Methylalkohol* mit dem halben Volumen concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, so bildet sich eine aromatisch riechende Verbindung, welche man durch Destillation gewinnen kann, der Salicylsäuremethyläther, der Hauptbestandtheil des Gaultheriaöles. Mit der Auflösung der Salicylsäure in Alkohol erhält man die analoge, ähnlich riechende Aethylverbindung.

§. 171.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Von der Bernsteinsäure unterscheiden sich Benzoë- wie Salicylsäure vor Allem dadurch, dass jene in Wasser weit leichter löslich ist als diese, wodurch es bedingt ist, dass aus den concentrirteren wässerigen Lösungen der benzoësauren und salicylsauren Salze durch Mineralsäuren die Hydrate der Benzoësäure und Salicylsäure gefällt werden.

Die Bernstein- und Benzoësäure unterscheiden sich von der Salicylsäure dadurch, dass jene durch Eisenchlorid gefällt werden, während diese nicht gefällt wird, aber eine intensive Violettfärbung der Flüssigkeit veranlasst. Zersetzt man die abgeschiedenen basischen Eisenoxydsalze durch Digestion mit Ammon, filtrirt und concentrirt das Filtrat, so kann die Benzoësäure durch Säurezusatz, die Bernsteinsäure als bernsteinsaurer Baryt oder Kalk abgeschieden und erkannt werden. Durch Ausfällung als Kalk- oder Barytsalz lässt sich die Bernsteinsäure auch von der Salicylsäure trennen.

Handelt es sich darum, die drei Säuren oder eine derselben aus einer sonstige organische Substanzen enthaltenden Flüssigkeit abzuscheiden, so kann dies dadurch bewirkt werden, dass man die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Flüssigkeit mit Aether wiederholt ausschüttelt. Destillirt man den Aether ab, so bleiben die Säurehydrate zurück. Zum Behufe des Nachweises der Salicylsäure in Wein schüttelt man besser mit Amylalkohol aus, um zu verhindern, dass Gerbsäure mit in Lösung geht. Den abgeschiedenen Amylalkohol löst man dann in etwas Alkohol und setzt zur Erkennung der Salicylsäure ein wenig ganz verdünnte Eisenchloridlösung zu.

Die Bernstein-, Benzoë- und Salicylsäure verhindern die Ausfällung des Eisenoxyds, der Thonerde u. s. w. durch Alkalien nicht.

Dritte Gruppe der organischen Säuren.

Die Hydrate der Säuren lassen sich mit Wasser überdestilliren (das Milchsäurehydrat freilich nur schwierig), die Kalksalze sind in Wasser leicht löslich, die Lösungen der neutralen Alkalisalze werden durch Eisenchlorid in der Kälte nicht gefällt: Essigsäure, Ameisensäure, (Milchsäure, Propionsäure, Buttersäure).

§. 172.

a. **Essigsäure**, $HO, C_4H_3O_3$, — [$C_2H_4O_2$].

1. Das Hydrat der Essigsäure stellt durchsichtige, blätterige Krystalle dar, welche bei + 17° C. zu einer farblosen, eigenthümlich durchdringend riechenden, höchst sauer schmeckenden Flüssigkeit schmelzen. Diese siedet bei 119° C. und verflüchtigt sich vollständig in stechend riechenden, entzündbaren, mit blauer Farbe brennenden Dämpfen. Mit Wasser ist das Essigsäurehydrat in allen Verhältnissen mischbar. Solche Mischungen sind es, die man schlechthin Essigsäure nennt. Das Essigsäurehydrat löst sich auch in Weingeist.

2. Die essigsauren Salze werden beim Glühen zerlegt. Die Alkalisalze und andere Salze mit starken Basen liefern dabei der Hauptsache nach Aceton, $C_6H_6O_2$, — [C_3H_6O], und Kohlensäure, welche je nach der Natur der Basen mit diesen verbunden bleibt oder entweicht. Die Salze mit schwachen Basen lassen einen grossen Theil der Essigsäure unzersetzt entweichen. Die Rückstände sind meist kohlehaltig. Fast alle essigsauren Salze werden von Wasser und Weingeist aufgenommen; die meisten sind in Wasser leicht löslich, schwer löslich sind nur einige wenige. — Erhitzt man essigsaure Salze mit verdünnter

Schwefelsäure in einem Destillirapparat, so erhält man die freie Essigsäure im Destillat.

3. Setzt man zu Essigsäure *Eisenchlorid* und sättigt die Säure fast mit Ammon, oder mischt man ein neutrales essigsaures Salz mit Eisenchlorid, so nimmt die Flüssigkeit von dem entstandenen essigsauren Eisenoxyd eine tief dunkelrothe Färbung an. Beim Kochen wird sie, wenn überschüssiges essigsaures Salz vorhanden ist, farblos, indem sich alles Eisenoxyd als überbasisch essigsaures Salz in Gestalt braungelber Flocken niederschlägt. — Ammon fällt aus der Lösung des essigsauren Eisenoxyds alles Eisenoxyd als Hydrat. — Bei Zusatz von Salzsäure wird eine durch essigsaures Eisenoxyd rothe Flüssigkeit gelb (Unterschied von Eisenrhodanid).

4. Neutrale essigsaure Salze, nicht aber freie, etwas verdünnte Essigsäure, geben mit *salpetersaurem Silberoxyd* weisse, in kaltem Wasser sehr schwer lösliche, krystallinische Niederschläge von essigsaurem Silberoxyd,



$$AgO, C_4H_3O_3, \text{ — } [Ag\, C_2H_3O_2].$$

In heissem Wasser löst sich dasselbe leichter, beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in Gestalt sehr feiner Krystalle aus. Ammon nimmt es leicht auf, freie Essigsäure vermehrt die Löslichkeit in Wasser nicht.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in Essigsäure, leichter noch in essigsauren Salzen, in Wasser und Essigsäure in der Kälte schwer lösliche, im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht lösliche, weisse, schuppig krystallinische Niederschläge von essigsaurem Quecksilberoxydul,



$$Hg_2O, C_4H_3O_3, \text{ — } [Hg_2(C_2H_3O_2)_2].$$

Beim Erhitzen mit Wasser werden sie gelöst, beim Erkalten scheiden sie sich wieder in Form kleiner Krystalle aus. Das essigsaure Quecksilberoxydul wird jedoch dabei theilweise zersetzt, Quecksilber scheidet sich metallisch aus und ertheilt dem Niederschlag eine graue Färbung. Kocht man anstatt mit Wasser mit verdünnter Essigsäure, so ist die Menge des sich abscheidenden metallischen Quecksilbers höchst gering.

6. *Quecksilberchlorid* mit Essigsäure oder einem essigsauren Salze erhitzt, bewirkt keinen Niederschlag von Quecksilberchlorür.

7. Erwärmt man essigsaure Salze mit concentrirter *Schwefelsäure*, so entwickelt sich Essigsäurehydrat, welches an seinem stechenden Geruche zu erkennen ist. Erhitzt man die Salze mit einem Gemenge von etwa gleichen Raumtheilen concentrirter *Schwefelsäure* und *Alkohol*, so entwickelt sich Essigäther,



$$C_4H_5O, C_4H_3O_3, \text{ — } [C_2H_5\, C_2H_3O_2],$$

dessen höchst charakteristischer, lieblicher Geruch, der besonders beim Umschütteln der schon etwas erkalteten Mischung hervortritt, kaum

und jedenfalls weit weniger als der stechende Geruch der freien Säure eine Verwechselung zulässt.

8. Erhitzt man verdünnte Essigsäure mit überschüssigem *Bleioxyd*, so löst sich ein Theil desselben zu basisch essigsaurem Bleioxyd auf. Die Flüssigkeit reagirt alkalisch; sie liefert beim Erkalten keine Krystalle.

§. 173.

b. Ameisensäure, HO, C_2HO_3, — $[CH_2O_2]$.

1. Das **Hydrat der Ameisensäure** stellt eine farblose, wasserhelle, ätzende, schwach rauchende Flüssigkeit dar von höchst durchdringendem, eigenthümlichem Geruche. Es krystallisirt bei — 1° C. in blätterigen, farblosen Krystallen. Mit Wasser und Weingeist ist es in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet bei 98,5° C. und ist unzersetzt destillirbar. Die Dämpfe lassen sich entzünden und brennen mit blauer Flamme.

2. Die **ameisensauren Salze** hinterlassen beim Glühen, wie die entsprechenden essigsauren Salze, entweder kohlensaure Verbindungen, Oxyde oder Metalle; gleichzeitig scheidet sich Kohle ab, Kohlenwasserstoff, Kohlensäure und Wasser entweichen. Alle Verbindungen der Ameisensäure mit Basen lösen sich in Wasser, Alkohol nimmt nur manche auf.

3. Zu *Eisenchlorid* verhält sich die Ameisensäure wie die Essigsäure.

4. *Salpetersaures Silberoxyd* schlägt freie Ameisensäure nicht, ameisensaure Alkalien nur in concentrirten Lösungen nieder. Der weisse, schwer lösliche, krystallinische Niederschlag von **ameisensaurem Silberoxyd**,



$$AgO, C_2HO_3, \text{ — } [Ag\,CH\,O_2],$$

wird sehr bald dunkler, indem sich metallisches Silber ausscheidet. Nach längerem Stehen erfolgt die Reduction schon in der Kälte vollständig; erhitzt man aber die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so tritt sie sogleich ein. Dieselbe Reduction des Silberoxyds erfolgt auch dann, wenn die Lösung des ameisensauren Salzes so verdünnt war, dass kein Niederschlag entstand, oder wenn man freie Ameisensäure hatte. Sie erfolgt aber nicht bei Gegenwart von überschüssigem Ammon. Die Ameisensäure entzieht hierbei dem Silberoxyd seinen Sauerstoff, es bildet sich Kohlensäure, welche entweicht, und Wasser; Metall wird abgeschieden.

5. *Salpetersaures Quecksilberoxydul* bewirkt in freier Ameisensäure keinen, in den Lösungen ameisensaurer Alkalien aber einen

issen, glimmerartig schimmernden, schwer löslichen Niederschlag n ameisensaurem Quecksilberoxydul,

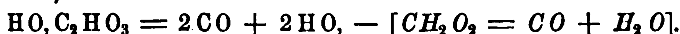


$$Hg_2O, C_2HO_3, — [Hg_2(CHO_2)_2].$$

rselbe wird nach sehr kurzer Zeit von ausgeschiedenem Quecksilber au; nach längerem Stehen tritt schon in der Kälte, sogleich aber im Erhitzen, vollständige Reduction ein. Es bildet sich hierbei ebenls Kohlensäure und Wasser. Die Reduction erfolgt, wie bei dem beroxyd, auch dann, wenn die Flüssigkeit so verdünnt ist, dass das eisensaure Quecksilberoxydul gelöst bleibt, oder wenn man freie neisensäure hat.

6. Erhitzt man die wässerige Lösung der Ameisensäure oder ies ameisensauren Alkalis mit *Quecksilberchlorid*, so erhält man, ch bevor die Flüssigkeit zum Sieden kommt, einen Niederschlag von iecksilberchlorür. Freie Salzsäure wie auch etwas grössere ngen alkalischer Chlormetalle verhindern die Reaction.

7. Wird Ameisensäure oder ein Salz derselben mit *concentrirter hwefelsäure* erwärmt, so zerlegt sich erstere ohne Schwärzung der üssigkeit in Kohlenoxydgas, welches unter Aufbrausen entweicht und gezündet mit blauer Flamme brennt, und in Wasser. Die Schwefelıre entzieht nämlich der Ameisensäure das zu ihrem Bestehen nothndige Wasser oder Oxyd und veranlasst so eine Umsetzung ihrer emente,



$$HO, C_2HO_3 = 2CO + 2HO, — [CH_2O_2 = CO + H_2O].$$

hitzt man in einem Destillirapparat ameisensaure Salze mit vernnter Schwefelsäure, so erhält man die freie Ameisensäure, welche ist schon an ihrem Geruche erkannt werden kann, im Destillat; errmt man mit einer Mischung von concentrirter Schwefelsäure und kohol, so entwickelt sich Ameisenäther, der durch seinen eigenthümen, an den des Arraks erinnernden Geruch ausgezeichnet ist.

8. Erwärmt man verdünnte Ameisensäure mit überschüssigem ioxyd, so löst sich dies theilweise auf. Die Flüssigkeit reagirt alkah. Beim Erkalten der nöthigenfalls durch Eindampfen concentrirten ung scheidet sich das ameisensaure Bleioxyd,



$$PbO, C_2HO_3, — [Pb(CHO_2)_2],$$

glänzenden Säulchen oder Nadeln aus.

§. 174.

Zusammenstellung und Bemerkungen. Die Essigsäure und Ameisene unterscheiden sich von den übrigen organischen Säuren dadurch it, dass sie mit Wasser überdestillirt werden können und mit Eisenl lösliche neutrale Salze bilden, welche sich in Wasser mit blut-

rother Farbe lösen und beim Kochen zersetzt werden. Von einander unterscheiden sie sich durch den Geruch ihrer Hydrate und Aethylverbindungen, durch ihr Verhalten zu Silber- und Quecksilbersalzen, zu Bleioxyd, wie auch zu concentrirter Schwefelsäure. Eine Trennung der Essigsäure von der Ameisensäure gelingt, wenn man beide mit überschüssigem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhitzt. Die Ameisensäure reducirt die Oxyde, indem sie selbst zerlegt wird; die Essigsäure bleibt mit denselben verbunden in Lösung.

§. 175.

Seltener vorkommende Säuren der dritten Gruppe der organischen Säuren.

1. **Milchsäure,** $HO, C_6H_5O_5$, — [$C_3H_6O_3$]. In thierischen Flüssigkeiten, sauer gewordenen Pflanzenstoffen etc. Im möglichst reinen Zustande stellt das Milchsäurehydrat eine syrupdicke Flüssigkeit dar, geruchlos, von rein saurem, beissendem Geschmack. Es liefert, langsam erhitzt, bei 130° Wasser mit etwas Milchsäurehydrat als Destillat, Milchsäure-Anhydrid zurücklassend, welches zwischen 250 und 300° in Kohlenoxyd, Kohlensäure, Lactid und andere Producte zerfällt. — Das Milchsäurehydrat löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether. Beim Kochen der wässerigen Lösung verflüchtigt sich etwas Milchsäure mit den Wasserdämpfen. Die milchsauren Salze sind alle in Wasser löslich, zum grösseren Theil schwer löslich; ähnlich verhalten sie sich zu Weingeist; in Aether sind alle unlöslich. Die Darstellung einiger derselben und die Beobachtung ihrer Form unter dem Mikroskop bieten die Mittel zur Erkennung der Milchsäure; am geeignetsten hierzu sind der milchsaure Kalk und das milchsaure Zinkoxyd. — Zur Darstellung des ersteren aus thierischen oder pflanzlichen Säften ist die folgende von Scherer angegebene Methode empfehlenswerth. Man verdünne die Flüssigkeit, wenn nöthig, mit Wasser, versetze mit Barytwasser und filtrire. Das Filtrat destillirt man (zur Entfernung flüchtiger Säuren) mit etwas Schwefelsäure, digerirt den Rückstand mit starkem Alkohol mehrere Tage hindurch, destillirt die saure Lösung mit etwas Kalkmilch, filtrirt noch warm von dem überschüssigen Kalk und schwefelsauren Kalk ab, leitet in das Filtrat Kohlensäure, erhitzt nochmals zum Kochen, filtrirt von dem gefällten kohlensauren Kalk ab, dampft die Flüssigkeit ein, erwärmt den Rückstand mit starkem Alkohol, filtrirt und lässt das neutrale Filtrat zum Absetzen des milchsauren Kalks mehrere Tage ruhig stehen. Ist so wenig Milchsäure zugegen, dass sich keine Krystalle ausscheiden, so verdampft man zur Syrupconsistenz, mischt starken Weingeist zu, lässt eine Zeit lang stehen, giesst oder filtrirt die weingeistige Lösung in ein verschliessbares Gefäss und setzt nach und nach eine kleine Menge Aether zu. Selbst Spuren von milchsaurem Kalk setzen sich hierdurch ab. — Zur Darstellung einer zur Gewinnung der charakteristischen Salze geeigneten Milchsäure aus Harn empfehlen Schultzen und Riess folgende Methode: Man concentrirt den Urin stark, fällt in der Wärme mit 95 procentigem Weingeist aus, giesst nach 24 Stunden die alkoholische Lösung ab, verdunstet zum Syrup, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und erschöpft durch Ausschütteln mit Aether. Die Aetherlösung destillirt

man ab, löst den Rückstand in Wasser, fällt mit Bleizuckerlösung, filtrirt, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff, filtrirt abermals und verjagt die Essigsäure durch wiederholtes Verdampfen auf dem Wasserbade. — Der milchsaure Kalk erscheint unter dem Mikroskope in büschelförmig vereinigten Nadeln. Von den Büscheln sind immer zwei so mit ihren kurzen Stielen an einander gelagert, dass sie in einander übergehenden Pinseln gleichen. — Das milchsaure Zinkoxyd erscheint, nach schneller Ausscheidung, unter dem Mikroskope in Form kugeliger Nadelgruppen; bei langsamer Verdunstung seiner Lösung erhält man anfangs Krystalle, welche beiderseits abgestumpften Keulen gleichen. Diese Krystalle wachsen nach und nach, die beiden Enden verjüngen sich, während die Mitte bauchig hervortritt (Funke).

2. Propionsäure, $HO, C_6H_5O_3$, — $[C_3H_6O_2]$, und **3. Buttersäure,** $HO, C_8H_7O_3$, — $[C_4H_8O_2]$. Die Propionsäure bildet sich unter sehr verschiedenen Umständen und findet sich namentlich in gegohrenen Flüssigkeiten. Das reine Säurehydrat ist eine farblose, stark sauer riechende und schmeckende Flüssigkeit, welche bei 140,5° C. siedet und selbst bei — 21° C. nicht erstarrt Es löst sich leicht in Wasser; über wässeriger Phosphorsäure oder Chlorcalciumlösung schwimmt die Propionsäure als ölige Schicht. Sie riecht eigenthümlich, zugleich an Butter- und Essigsäure erinnernd; bei Destillation der wässerigen Lösung geht die Propionsäure in das Destillat über. — Die Buttersäure kommt in thierischen und Pflanzenstoffen, namentlich auch in gegohrenen Flüssigkeiten der verschiedensten Art, häufig vor. Das reine Hydrat ist eine farblose, ölige, ätzende, stark saure Flüssigkeit, von unangenehmem, an ranzige Butter und zugleich an Essigsäure erinnerndem Geruche, bei 163° C. siedend. Es löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und Alkohol; aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch Chlorcalcium, concentrirte Säuren etc. in Gestalt eines dünnflüssigen Oeles abgeschieden. Die wässerige Lösung der Buttersäure lässt den Geruch der letzteren besonders scharf hervortreten; bei der Destillation geht die Säure mit den Wasserdämpfen über.

Propionsäure und Buttersäure kommen in gegohrenen Flüssigkeiten, im Guano, im Harn, in manchen Mineralwassern mit einander und neben Ameisensäure und Essigsäure vor. Man kann alsdann folgendermaassen verfahren, um die einzelnen Säuren nachzuweisen. Man destillirt die mit Schwefelsäure angesäuerte, mit Wasser hinlänglich verdünnte Substanz, sättigt das Destillat mit Barytwasser, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand wiederholt mit kochendem Alkohol von 85 Proc. Es bleibt alsdann zurück der ameisensaure Baryt und ein Theil des essigsauren, es löst sich der Rest des essigsauren, der propion- und buttersaure. Man verdampft die weingeistige Lösung, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, zersetzt vorsichtig mit schwefelsaurem Silberoxyd, kocht, filtrirt und lässt die Flüssigkeit (in welcher eher etwas unzersetztes Barytsalz als schwefelsaures Silberoxyd vorhanden sein soll) unter dem Exsiccator verdunsten. Die zuerst, die später und die zuletzt entstehenden Krystalle nimmt man heraus und stellt ihre Natur fest. Das essigsaure Silberoxyd liefert, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, Essigsäuregeruch und keine Oeltröpfchen; das propion- und buttersaure entwickelt den den Säuren eigenthümlichen Geruch und liefert Oeltröpfchen (bei kleinen Mengen nur unter dem Mikroskop zu erkennen). Die sichere Unterscheidung der Propion- von der Buttersäure lässt sich nur bewerkstelligen, in dem man den Silbergehalt der getrennten Silbersalze ermittelt und hierdurch das Aequivalentgewicht der Säuren feststellt. — Ist neben wenig butter- und propionsaurem

Baryt viel essigsaurer in Lösung gegangen, so fällt man aus der wässerigen Lösung der in Weingeist löslichen Barytsalze zunächst durch Schwefelsäure den Baryt genau aus, neutralisirt die Hälfte der sauren Flüssigkeit mit Natron, fügt die andere Hälfte zu, destillirt, sättigt das Destillat, in welchem nun die Propion- und Buttersäure vorzugsweise enthalten sind, mit Baryt, zersetzt nun mit schwefelsaurem Silberoxyd und verfährt überhaupt wie oben. — Zur Trennung der Propionsäure von Essigsäure und Ameisensäure kann mit Vortheil auch das folgende Verfahren angewandt werden. Man verdampft das Gemenge der drei Säuren mit Wasser und überschüssigem Bleioxyd zur Trockne, zerreibt den Rückstand unter Zusatz von lauem Wasser, lässt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und filtrirt. Das Filtrat enthält neben Antheilen von ameisensaurem und essigsaurem Bleioxyd alle Propionsäure als basisches Bleisalz. Kocht man jetzt die Lösung, so scheidet sich letzteres aus, und filtrirt man heiss, so erhält man es auf dem Filter, während die mit demselben in Lösung übergegangenen Antheile des essigsauren und ameisensauren Bleioxyds im Filtrate erhalten werden (Linnemann).

ZWEITE ABTHEILUNG.

SYSTEMATISCHER GANG

DER

QUALITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

Ueber den Gang einer qualitativen Analyse im Allgemeinen und über

den Plan der vorliegenden zweiten Abtheilung

insbesondere.

Wenn man die Reagentien und das Verhalten der Körper zu denselben kennt, so ist man im Stande sogleich zu unterscheiden, ob irgend eine einfache Verbindung, deren physikalische Eigenschaften einen Schluss auf ihre Natur gestatten, das wirklich ist, wofür man sie hält. Einige einfache Reactionen lehren uns z. B., dass ein Körper, den wir für Kalkspath halten, in der That kohlensaurer Kalk, einer, den wir für Gyps halten, wirklich schwefelsaurer Kalk sei. Ebenso genügen diese Kenntnisse gewöhnlich, um zu ermitteln, ob in irgend einer zusammengesetzten Substanz ein gewisser Körper vorhanden oder nicht vorhanden ist, ob also z. B. ein weisses Pulver Quecksilberchlorür enthält oder nicht. Handelt es sich aber darum, die chemische Natur eines uns völlig unbekannten Körpers darzuthun, sollen alle Bestandtheile eines Gemenges oder einer chemischen Verbindung aufgefunden werden, will man den Beweis liefern, dass ausser den aufgefundenen Stoffen durchaus keine weiteren vorhanden sein können, ist demnach von einer vollständigen qualitativen Analyse die Rede, so muss sich zu der Kenntniss der Reagentien und zu der des Verhaltens der einzelnen Körper zu denselben nothwendig die eines bestimmten systematischen Verfahrens bei der Analyse gesellen, das heisst, wir müssen wissen, in welcher Reihenfolge wir Lösungsmittel, allgemeine und besondere Reagentien anzuwenden haben, um sowohl von der Abwesenheit aller nicht gegenwärtigen Körper schnell überzeugt zu werden, als auch um die wirklich vorhandenen bald und sicher zu erkennen. —

Fehlt uns die Kenntniss eines solchen systematischen Ganges, oder sagen wir uns, in der Hoffnung schneller zum Ziele zu kommen, bei Untersuchungen von jeder Methode los, so wird das Analysiren, wenigstens in der Hand des Anfängers, ein Herumrathen, und die erhaltenen Resultate sind nicht mehr Ergebnisse wissenschaftlicher Berechnung, sondern Sache des bald günstigen, bald ungünstigen Zufalls.

Eine bestimmte Methode muss demnach jeder Analyse zu Grunde liegen; es ist aber keineswegs nöthig, dass diese immer eine und dieselbe sei. Im Gegentheile, Uebung, Nachdenken und Betrachtung der Umstände führen uns in verschiedenen Fällen meist zu verschiedenen Methoden. Alle aber kommen darin überein, dass die vorhandenen oder vorauszusetzenden Stoffe erst in gewisse Gruppen getheilt, die in die verschiedenen Gruppen gehörenden Körper alsdann weiter unterschieden und zuletzt einzeln erkannt werden müssen. — Die Verschiedenheit der Methoden aber ist theils in der Reihenfolge, in welcher die Reagentien angewendet werden, theils in ihrer Auswahl begründet.

Um nun zu dem Standpunkte zu gelangen, selbstständige Methoden zur Analyse entwerfen zu können, muss man sich zuvor mit einem, durch die Erfahrung geprüften, allen irgend möglichen Fällen angepassten Gange ganz und gar vertraut machen, damit man in der Folge bei erlangter Uebung durch eigene Ueberlegung zu finden vermag, in welchen Fällen diese oder jene Abänderung der allgemeinen Methode etwa schneller oder leichter zum Ziele führe.

Die Darlegung eines solchen, allen Fällen angepassten, möglichst sicheren und einfachen, durch die Erfahrung erprobten und bewährten Ganges ist der Gegenstand des ersten Abschnittes dieser zweiten Abtheilung.

Die Elemente und Verbindungen, welche darin umfasst werden, sind dieselben, welche in dem propädeutischen Theile aufgeführt worden sind (mit Ausnahme der daselbst in kürzerer Fassung abgehandelten und mit kleinerer Schrift gedruckten).

Die Art der Darlegung ist eine zur praktischen Untersuchung unmittelbar anleitende, so zwar, dass jeder richtig Beobachtende den vorgezeichneten Weg nicht verfehlen kann, sondern — auf demselben fortschreitend — rasch und sicher zum Ziele gelangen muss.

Dieser erste Abschnitt zerfällt in folgende Unterabtheilungen:

1. Einleitende Prüfung,
2. Auflösung,
3. Eigentliche Untersuchung.

Die eigentliche Untersuchung aber zerfällt wieder in die Untersuchung von Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure vorausgesetzt wird, und in die von Gemengen oder Verbindungen, in welchen alle hier in Betracht kommenden Körper als gegenwärtig

angenommen werden. In Bezug auf die letztere ist zu bemerken, dass man, wenn die einleitende Prüfung nicht von der Abwesenheit bestimmter Körpergruppen die gewisseste Ueberzeugung gegeben hat, ohne Gefahr einen oder mehrere Stoffe zu übersehen, keinen Paragraphen, auf welchen in Folge der sich zeigenden Erscheinungen hingewiesen wird, übergehen darf. — Will man eine Verbindung oder ein Gemenge nicht auf alle Bestandtheile, sondern nur auf gewisse Stoffe prüfen, so findet man leicht, welche Nummern alsdann in Betracht zu ziehen sind.

Da zur Aufstellung eines solchen systematischen Verfahrens Voraussicht aller möglichen Umstände nothwendig ist, so ergibt sich von selbst, dass die in den Kreis unserer Betrachtung aufgenommenen Körper zwar in allen beliebigen Mischungen und Gemengen unter sich, aber frei von fremdartigen organischen Stoffen angenommen werden mussten, indem durch solche viele Reactionen verdeckt, andere mannigfach modificirt werden.

Wenngleich nun der allgemeine analytische Gang so eingerichtet ist, dass er auf alle möglichen Fälle passt, so ist es doch in manchen speciellen Fällen zweckmässiger oder fördernder, denselben abzuändern. Zuweilen wird auch eine vorbereitende Behandlung der Substanz erfordert, ehe sich der allgemeine Gang anwenden lässt, wie dies namentlich bei Anwesenheit färbender, schleimiger organischer Materien der Fall ist. — Um nun auch für diese besonderen Fälle nicht ohne Anleitung zu lassen, habe ich im zweiten Abschnitte der zweiten Abtheilung einige wichtige und häufig vorkommende Beispiele aufgeführt und das bei ihrer Analyse einzuhaltende Verfahren ausführlich beschrieben. Man wird an mehreren derselben leicht ersehen können, wie sich der allgemeine Gang vereinfacht, wenn der Kreis der Körper enger wird, auf welche bei der Analyse Rücksicht zu nehmen ist.

Da endlich ein erfolgreiches und verständiges Analysiren nur möglich ist, wenn der Arbeitende eine genaue Kenntniss der Gründe hat, worauf die Scheidung und Erkennung der Körper beruht, und sich daher stets Rechenschaft zu geben weiss, warum bei dem Gange der Untersuchung dies oder jenes Reagens in der oder jener Reihenfolge angewendet wird, so habe ich im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung eine Erklärung und Auseinandersetzung des allgemeinen analytischen Ganges, sowie auch mancherlei Zusätze zum praktischen Verfahren gegeben. — Da dieser Abschnitt demnach der Schlüssel zu dem ersten und zweiten ist, so empfehle ich dringend, sich mit demselben bald und gründlich bekannt zu machen. — Ich habe dieser theoretischen Erläuterung einen besonderen Abschnitt gewidmet, weil sie im Zusammenhange am besten verstanden wird; auch würde durch zu häufige erklärende Einschaltungen und Zusätze die Uebersichtlichkeit der Darstellung des praktischen Verfahrens wesentlich beeinträchtigt worden sein.

In diesem dritten Abschnitte habe ich auch Gelegenheit genommen, darauf aufmerksam zu machen, in welchen Rückständen, Lösungen, Niederschlägen etc., welche bei dem systematischen Gange der Analyse erhalten werden, man die seltener vorkommenden Elemente zu suchen hat, und wie bei Untersuchungen, bei denen man erwarten kann, denselben zu begegnen, zu verfahren ist, um auch diese Körper in systematischer Weise und sicher zu finden.

Erster Abschnitt.

Praktisches Verfahren, allgemeiner Gang.

I. Einleitende Prüfung*).

Man beobachtet vor Allem die äusseren, sinnlich wahrnehmbaren Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz: Farbe, Form, Härte, Schwere, Geruch u. s. w., da sich daraus oft mancher Schluss ziehen lässt. Ehe man weiter verfährt, ist wohl zu berücksichtigen, wie viel des zu untersuchenden Körpers zu Gebote steht, weil man schon jetzt die Quantitäten, welche man zur einleitenden Prüfung verwenden darf, danach beurtheilen muss. Sparsamkeit ohne Uebertreibung ist, auch wenn man den Körper in Pfunden hätte, zur Gewöhnung anzurathen; Gesetz aber muss es sein, stets nur einen Theil der Substanz zur Untersuchung zu verwenden, einen anderen aber, wenn auch kleineren, für unvorhergesehene Fälle und zu bestätigenden Versuchen aufzubewahren. 1 **)

A. Der zu untersuchende Körper ist fest.

I. Er ist weder ein regulinisches Metall noch eine Legirung.

§. 176.

1. **Ist die Substanz pulverförmig oder klein krystallisirt, so ist sie zur Untersuchung geeignet; liegt sie in grösseren Krystallen oder in festen Stücken vor, so muss vorher ein Theil derselben, wenn es möglich ist, fein zerrieben werden. Es kann dies bei weicheren** 2

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung.

**) Diese am Rande stehenden Zahlen haben den Zweck, bei Hinweisungen von einem Orte des Ganges zum anderen das Nachschlagen zu erleichtern.

Körpern in einem Porzellanmörser geschehen; härtere dagegen zerschlägt man zuerst in einem Stahlmörser oder auf einem Stahlamboss in kleinere Stückchen und zerreibt diese alsdann in einem Achatmörser.

3 2. Man erhitzt etwas des Pulvers in einem etwa 6 Centimeter langen, 5 Millimeter weiten, am einen Ende zugeschmolzenen, oder auch zu einer kleinen Kugel aufgeblasenen Glasröhrchen, anfangs mässig über der Weingeist- oder Gaslampe, später stark in der durch Anwendung eines Schornsteins im Hitzegrade gesteigerten Gasflamme oder in der Löthrohrflamme. Die stattfindenden Erscheinungen lassen über die Natur des Körpers Manches mit Sicherheit schliessen, Anderes mit Wahrscheinlichkeit folgern. Diejenigen, auf welche man vornehmlich zu achten hat, fasse ich unter folgenden Ueberschriften zusammen, von denen bei einem und demselben Körper öfters mehrere zu beachten sind.

a. Der Körper bleibt unverändert: keine organischen Substanzen, keine wasserhaltigen Salze, keine leicht schmelzbaren Stoffe, keine flüchtigen Körper (mit Ausnahme von Kohlensäure, da bei deren Entweichen oft keine sichtbare Veränderung eintritt).

4 b. Der Körper ändert, ohne in mässiger Hitze zu schmelzen, seine Farbe. Aus Weiss in Gelb, beim Erkalten wieder weiss werdend, deutet auf Zinkoxyd, — aus Weiss in Gelbbraun, beim Erkalten schmutzig hellgelb werdend, deutet auf Zinnoxyd, — aus Weiss oder Röthlichgelb in Braunroth, beim Erkalten gelb bleibend, in Rothglühhitze schmelzbar, deutet auf Bleioxyd, — aus Weiss oder Blassgelb in Pomeranzengelb bis Rothbraun, erkaltet blassgelb, in starker Rothglühhitze schmelzend, deutet auf Wismuthoxyd, — aus Weiss oder Gelblichweiss in Dunkelbraun, erkaltend dunkelbraun bleibend, deutet auf Manganoxydul (z. B. kohlensaures), erkaltend in der Regel hellröthlichbraun werdend, deutet auf Cadmiumoxyd (z. B. kohlensaures), — aus Hellblau oder Hellgrün in Schwarz, unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser, deutet auf kohlensaures Kupferoxyd, — aus Grauweiss in Schwarz deutet auf kohlensaures Eisenoxydul, — aus Braunroth in Schwarz, beim Erkalten wieder braunroth, deutet auf Eisenoxyd, — aus Gelb in Dunkelorange, in starker Hitze schmelzbar, deutet auf neutrales chromsaures Kali, — aus Hellroth in Dunkelroth, dann Violettschwarz, erkaltend wieder hellroth, bei stärkerem Glühen ein Sublimat von Quecksilber liefernd, lässt Quecksilberoxyd erkennen, — aus Hellroth in Braun, erkaltend hellroth,

Mennige, hinterlässt stark erhitzt gelbes schmelzendes Bleioxyd u. s. w.

c. Der Körper schmilzt ohne Ausstossung von Wasserdämpfen. Entwickelt sich bei starkem Erhitzen ein Gas (Sauerstoff) und verbrennt ein hineingeworfenes Kohlensplitterchen mit Heftigkeit, so werden dadurch salpetersaure oder chlorsaure Salze angedeutet. 5

d. Es entweicht Wasser, welches sich im kälteren Theile des Röhrchens verdichtet: deutet α. auf Krystallwasser enthaltende Körper (in dem Falle schmelzen dieselben in der Regel leicht und werden nach dem Entweichen des Wassers wieder fest; manche schwellen, indem sie ihr Wasser abgeben, bedeutend auf, z. B. Borax, Alaun), oder β. auf zersetzbare Hydrate oder chemisch gebundenes Wasser enthaltende Salze (die Körper schmelzen dann öfters nicht), oder γ. auf wasserfreie Salze, welche zwischen ihren Lamellen Wasser mechanisch eingeschlossen haben (die Körper decrepitiren alsdann), oder δ. auf Körper, denen Feuchtigkeit äusserlich anhaftet, oder ε. auf Ammonsalze, welche unter Wasserbildung zersetzt werden, z. B. salpetersaures Ammon, bei dessen Zersetzung gleichzeitig Stickoxydulgas auftritt, in welchem sich ein glimmendes Spänchen entzündet. 6

Die im Röhrchen verdichteten Wassertropfen untersucht man auf ihre Reaction. Ist dieselbe alkalisch, so wird dadurch Ammon, ist sie sauer, eine flüchtige Säure (Schwefelsäure, schweflige Säure, Fluorwasserstoffsäure, Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure, Essigsäure etc.) angezeigt.

e. Die Substanz decrepitirt ohne Abgabe von Wasser, deutet auf gewisse wasserfreie Mineralien, welchen diese Eigenschaft zukommt, z. B. Schwerspath, Zinkblende, Bleiglanz, Spatheisenstein, Plumbocalcit etc. 7

f. Es entweichen Gase oder Dämpfe. Man beachtet, ob sie eine Farbe, Geruch, saure oder alkalische Reaction haben, ob sie brennbar sind etc. 8

aa. Sauerstoff deutet auf Oxyde edler Metalle, Hyperoxyde, chlorsaure, salpetersaure etc. Salze. Ein glimmendes Spänchen entzündet sich im Gasstrome.

bb. Schweflige Säure. Dieselbe tritt auf bei der Zersetzung schwefligsaurer Schwermetallsalze, wie bei der mancher schwefelsauren Salze, auch beim Glühen von Gemengen von Schwefelmetallen mit schwefelsauren Salzen. Sie ist am Geruche und der sauren Reaction erkennbar.

cc. Untersalpetersäure, aus der Zersetzung salpetersaurer Salze, namentlich solcher mit schweren Metalloxyden, herstammend, an der braunrothen Farbe und an dem Geruche der Dämpfe kenntlich.

dd. Kohlensäure deutet auf in der Hitze zersetzbare kohlensaure Salze, oder auch auf oxalsaure Salze mit reducirbaren Metalloxyden, z. B. oxalsaures Kupferoxyd. Das Gas ist farb- und geruchlos, nicht brennbar. Ein an einem Uhrglase haftender Tropfen Kalkwasser, dem Gasstrome ausgesetzt, trübt sich.

ee. Kohlenoxydgas deutet auf oxalsaure, auch auf ameisensaure Salze. Das Gas brennt blau. Bei oxalsauren Salzen ist das Kohlenoxydgas öfters, z. B. bei oxalsaurer Magnesia, mit Kohlensäure gemischt, daher schwerer zu entzünden; bei ameisensauren Salzen tritt merkliche Verkohlung ein. Erstere entwickeln, auf dem Uhrglase mit Braunstein, ein wenig Wasser und etwas concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, Kohlensäure, letztere nicht.

ff. Chlor, Brom oder Jod deutet auf unter Ausscheidung der Halogene zersetzbare Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen. Die Gase sind durch ihre Farbe (gelbgrün, braunroth, violett) und ihren Geruch leicht zu erkennen; beim Entweichen grösserer Jodmengen bildet sich ein schwarzes Sublimat (vergl. 9).

gg. Cyan und Cyanwasserstoff deuten auf in der Hitze zersetzbare Cyanverbindungen (z. B. Cyanquecksilber, Berlinerblau). Beide sind an ihrem Geruche und das Cyan — wenn es ziemlich rein ist — daran kenntlich, dass es mit carmoisinrother Flamme brennt.

hh. Schwefelwasserstoff deutet auf wasserhaltige Schwefelverbindungen (auch auf unterschwefligsaure Salze), am Geruche leicht erkennbar.

ii. Ammoniak, aus der Zersetzung von Ammonsalzen oder auch von wasserhaltigen Cyanverbindungen oder stickstoffhaltigen organischen Materien hervorgehend, in welch' letzteren Fällen Bräunung oder Verkohlung eintritt, und mit dem Ammoniak in der Regel stinkende, brenzliche Oele entweichen.

9 g. Es bildet sich ein Sublimat, Anwesenheit flüchtiger Körper. Folgende sind es, denen man häufiger begegnen wird:

aa. Schwefel. Aus Gemengen oder manchen Schwefelmetallen entbunden. — Sublimirt in rothbraunen Tropfen, welche erkaltet fest und gelb oder gelbbraun werden.

bb. *Jod.* Aus Gemengen, manchen Jodmetallen, Jodsäure etc. entbunden. Dampf veilchenblau, Sublimat schwarz, Jodgeruch.

cc. *Ammonsalze*, bilden weisse Sublimate, entwickeln, mit etwas Soda und einem Tropfen Wasser auf dem Platinblech erwärmt, Ammoniak.

dd. *Quecksilber* und Verbindungen desselben. — Das *metallische Quecksilber* bildet Kügelchen, das *Schwefelquecksilber* ist schwarz, gerieben roth, das *Quecksilberchlorid* schmilzt, ehe es sich verflüchtigt, das *Quecksilberchlorür* sublimirt, ohne zuvor zu schmelzen, das Sublimat ist heiss von gelber Farbe, erkaltet weiss, — das rothe *Quecksilberjodid* gibt ein gelbes Sublimat.

ee. *Arsen* und Verbindungen desselben. Das *metallische Arsen* bildet den bekannten Spiegel, die *arsenige Säure* glänzende Kryställchen, die *Schwefelverbindungen des Arsens* bilden heiss rothgelbe, erkaltet gelbe oder gelbrothe Sublimate.

ff. *Antimonoxyd*, schmilzt zur gelben Flüssigkeit, bevor es sublimirt. Das Sublimat besteht aus glänzenden Nadeln.

gg. *Chlorblei*, schmilzt zur gelben Flüssigkeit, bevor sich ein Sublimat bildet. Das Sublimat ist weiss, schwerflüchtig.

hh. *Benzoësäure* und *Bernsteinsäure*: weisse, krystallinische Sublimate. Die officinellen, nicht ganz reinen Säuren sind am Geruche der Dämpfe zu erkennen.

ii. *Salicylsäure*: weisses, krystallinisches Sublimat. Bei raschem und starkem Erhitzen tritt Phenolgeruch auf.

kk. *Oxalsäurehydrat*, weisses krystallinisches Sublimat, dicke, zum Husten reizende Dämpfe im Röhrchen. Eine kleine Probe auf Platinblech mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure erwärmt, bewirkt reichliche Gasentwickelung.

b. *Es tritt Verkohlung ein*: organische Substanzen. Es entwickeln sich dann immer auch Gase (bei essigsauren Salzen Aceton) und Wasser, welches letztere sauer oder alkalisch reagirt. Geruch nach verbrannten Haaren deutet auf stickstoffhaltige organische Substanzen. Braust der Rückstand mit Säuren übergossen, während der ursprüngliche Körper diese Erscheinung nicht zeigt, so deutet dies auf, an Alkalien oder alkalische Erden gebundene, organische Säuren. — Salze, welche leicht reducirbare Metalloxyde in Verbindung mit organischen Säuren enthalten, hinterlassen oft regulinische Metalle, z. B. essigsaures Kupferoxyd, und in Folge dessen, d. h. in Folge 10

der Verbrennung des Kohlenstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der Oxyde. wenig oder auch keine Kohle.

11 3. Man bringt einen kleinen Theil des Körpers in ein Kohlengrübchen und richtet die innere Löthrohrflamme darauf.

Da sich hierbei die Vorgänge grösstentheils wiederholen, welche man beim Erhitzen in der Glasröhre bereits wahrgenommen hat, so werden nur die dieser Behandlung eigenthümlichen hier aufgeführt. Entwickelt sich bei dem Anblasen auf der Kohle schweflige Säure, so wird dadurch in der Regel ein Schwefelmetall angezeigt, — entwickelt sich knoblauchartiger Arsengeruch, so deutet dies auf Arsen oder eine Arsenverbindung, — tritt Ammoniakgeruch auf, so deutet dies auf gewisse Ammonverbindungen, z. B. kohlensaures Ammon, — findet lebhaftes Verbrennen der Kohle statt, so liegen Sauerstoff abgebende Salze, in der Regel salpetersaure oder chlorsaure, vor. — Bei Körpern, welche im Glasröhrchen Sublimate geliefert haben, vermeide man das Einathmen der sich entwickelnden Dämpfe.

Ausser den angeführten sind es namentlich folgende Erscheinungen, aus denen man einigermaassen sichere Schlüsse ziehen kann:

12 a. Der Körper schmilzt und zieht sich in die Kohle oder bildet eine Perle im Grübchen, ohne gleichzeitigen Beschlag: deutet vorzugsweise auf Salze der Alkalien.

13 b. Es bleibt ein unschmelzbarer, weisser Rückstand auf der Kohle, entweder sogleich oder nach vorhergegangenem Schmelzen im Krystallwasser: deutet besonders auf Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, Thonerde, Zinkoxyd (erscheint heiss gelb) und Kieselsäure. — Von diesen zeichnen sich Strontian, Kalk, Magnesia und Zinkoxyd durch ein sehr helles Leuchten in der Löthrohrflamme und die alkalischen Erden dadurch aus, dass sie im unverbundenen Zustande und auch als Schwefelmetalle alkalisch reagiren. — Man bringt auf die unschmelzbare, geglühte weisse Masse ein Tröpfchen salpetersaure Kobaltlösung und erhitzt wieder stark. Es treten dann mancherlei Färbungen auf, von denen namentlich folgende charakteristisch und deutlich erkennbar sind: Schön blaue Färbung deutet auf Thonerde oder Kieselsäure, grüne zeigt Zinkoxyd, violette phosphorsaure auch arsensaure Magnesia an. Bei Gegenwart von manchen Phosphaten alkalischer Erden entsteht auch eine schwächere oder stärkere blaue Färbung, was zu beachten.

Im Falle a. oder b. kann man, um die Vorprüfung auf Alkalien und alkalische Erden zu vervollständigen, eine Prüfung mittelst der Flammenfärbung vornehmen. Man befestigt

zu dem Ende ein wenig der Substanz an dem Oehr eines feinen Platindrahtes, befeuchtet wiederholt mit Salzsäure, trocknet vorsichtig in der Nähe des Flammenrandes und bringt in den Schmelzraum der Bunsen'schen Gasflamme. Es treten dann zuerst die durch Alkalien verursachten Flammenfärbungen, später — nach deren Verdampfen — die von Baryt, Strontian oder Kalk herrührenden auf. Zuweilen ist es zweckmässig, die Proben erst in der reducirenden Flamme zu glühen und dann erst mit Salzsäure zu befeuchten, z. B. wenn schwefelsaure Salze vorliegen. — In Betreff des Näheren vgl. §. 17, §. 92 und §. 99.

c. Es bleibt ein Rückstand von anderer Farbe, es erfolgt eine Metallreduction oder es bildet sich ein Beschlag. In dem Falle zieht man aus der eingetretenen Reaction nicht ohne Weiteres einen Schluss, sondern man mengt, um entscheidendere Erscheinungen hervorzurufen, etwas des Pulvers unter Zusatz eines Tropfens Wasser mit kohlensaurem Natron (hierbei auftretender Ammoniakgeruch lässt eine Ammonverbindung erkennen), erhitzt auf Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme und beachtet sowohl den Rückstand im Grübchen als den Beschlag an der Kohle. Liegt ein Schwefel- oder Arsenmetall vor, siehe (11), oder war die Substanz reich an Krystallwasser, so erhitzt man sie erst eine kurze Zeit auf dem Deckel eines Porzellantiegels, zerreibt den Rückstand und mengt ihn dann mit kohlensaurem Natron. 14

α. Man erhält nach gutem Blasen ein Metallkorn, ohne dass sich die Kohle beschlägt: deutet auf Gold oder Kupfer. Letzteres gibt sich zugleich durch Grünfärbung der Flamme zu erkennen. — Platin-, Eisen-, Kobalt- und Nickeloxyde werden zwar gleichfalls reducirt, liefern aber keine Metallkörner. 15

β. Es bildet sich zugleich mit einem Metallkorn oder auch ohne ein solches ein Beschlag auf der Kohle. 16

aa. Ein *weisser*, entfernt von der Probe, sehr leicht zu verflüchtigen unter Verbreitung knoblauchartigen Geruchs: Arsen.

bb. Ein *weisser*, weniger entfernt von der Probe, lässt sich von einer Stelle zur anderen treiben: Antimon. Gewöhnlich bemerkt man gleichzeitig Metallkörner, welche, wenn man mit dem Blasen aufhört, noch lange weissen Rauch entwickeln und sich beim Erkalten mit Kryställchen von Antimonoxyd umgeben; die Körnchen sind spröde.

cc. Ein in der Hitze *gelber*, erkaltet weisser, ziemlich nahe an der Probe, lässt sich schwer verflüchtigen: Zink.

dd. Ein in der Hitze *schwach gelber*, **erkaltet weisser, sich unmittelbar um die Probe anlegender, der sich mit keiner Flamme verflüchtigen lässt: Zinn. Die gleichzeitig, aber nur in guter Reductionsflamme, entstehenden Metallkügelchen sind blank, leicht schmelzbar, dehnbar.**

ee. Ein in der Wärme *citrongelber*, **erkaltet schwefelgelber, verlässt. mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle mit blauem Scheine: Blei. Gleichzeitig bemerkt man leicht schmelzbare dehnbare Metallkügelchen.**

ff. Ein in der Wärme *dunkel orangegelber*, **erkaltet citrongelber, verlässt, mit der Reductionsflamme erhitzt, seine Stelle ohne blauen Schein: Wismuth. Die gleichzeitig entstehenden Metallkügelchen sind leicht schmelzbar, spröde.**

gg. Ein *rothbrauner*, in dünnen Lagen *orangegelber*, ohne farbigen Schein sich verflüchtigend: Cadmium.

hh. Ein schwacher *dunkelrother*, unter gleichzeitiger Bildung weisser Metallkügelchen: Silber; bei gleichzeitiger Anwesenheit von etwas Blei und Antimon ist der Beschlag carmoisinroth.

Fand eine nur unvollkommene Metallreduction statt, so wiederholt man zweckmässig den Versuch noch einmal, indem man der mit Soda gemengten Probe ein wenig Cyankalium zusetzt, weil dadurch die Metallreductionen wesentlich erleichtert werden.

Hat eine Metallreduction stattgefunden, so schneide man die mit Wasser befeuchtete Probe aus, zerreibe sie in einer kleinen Achatreibschale und schlämme die Kohletheilchen mit Wasser ab. Man erhält dann Gold in gelben, Kupfer in kupferrothen, Silber in fast weissen, Zinn in grauweissen, Blei in weissgrauen Plättchen oder Streifen, Wismuth als röthlichgraues, Zink als bläulichweisses, Antimon als graues Pulver. Sind Kupfer und Zinn oder Kupfer und Zink gleichzeitig vorhanden, so entstehen zuweilen gelbe Legirungen.

17 γ. Hat sich Schwefelnatrium gebildet, dessen Erkennung nach §. 140. 6. leicht gelingt, so wird dadurch ein schwefelsaures, auch wohl schwefligsaures, Salz angezeigt.

4. **Man schmelzt eine kleine Probe mit einer Phosphorsalzperle zusammen, siehe §. 84, und setzt eine Zeit lang der äusseren Löthrohrflamme aus.**

a. **Der Körper wird leicht und in grösserer Menge gelöst zu einer in der Hitze klaren Perle.**

α. Die heisse Perle ist gefärbt: 18

blau, bei Kerzenlicht mehr violett: Kobalt;

grün, beim Erkalten blau, — in der Reductionsflamme, nach der Abkühlung, roth, jedoch nur wenn stark gesättigt: Kupfer;

grün, besonders schön beim Erkalten, in der Reductionsflamme unverändert: Chrom;

braunroth, beim Abkühlen hellgelb oder farblos, in der Reductionsflamme heiss roth, unter der Abkühlung gelb, dann grünlich: Eisen;

röthlich bis braunroth, nach dem Abkühlen heller, gelb bis röthlichgelb, ja selbst farblos, in der Reductionsflamme unverändert: Nickel;

gelbbraun, beim Erkalten hellgelb bis farblos, in der Reductionsflamme (vornehmlich nach Berührung mit etwas Zinn) fast farblos, beim Erkalten schwarzgrau: Wismuth;

hellgelblich bis opalfarben, kalt etwas trübe, in der Reductionsflamme weissgrau: Silber;

amethystroth, besonders nach dem Erkalten, in der äusseren Flamme beständig kochend, in der Reductionsflamme farblos, nicht ganz klar: Mangan.

β. Die heisse Perle ist nicht gefärbt: 19

aa. Sie bleibt beim Erkalten klar: Antimon, Thonerde, Zink, Cadmium, Blei, Kalk, Magnesia (die fünf letzteren liefern bei grösserem Zusatz emailweisse Perlen, die Bleioxydperle ist gesättigt gelblich);

bb. Sie wird, schon bei geringerem Zusatz, erkaltend emailweiss: Baryt, Strontian.

b. Der Körper löst sich träge und nur in geringer Menge: 20

α. Die Perle ist farblos und bleibt auch bei der Abkühlung klar. Das Ungelöste erscheint halbdurchsichtig; bei Zusatz von etwas Eisenoxyd nimmt das Glas die Farbe der Eisenperle an: Kieselsäure;

β. Die Perle ist farblos und bleibt so, auch nach Zusatz von etwas Eisenoxyd: Zinn.

c. Der Körper löst sich gar nicht und schwimmt (als Metall) in der Perle: Gold, Platin. 21

5. Bei Mineralien stellt man eine Untersuchung auf Fluor an nach §. 146. 8.

Da ein zu untersuchender Körper aus den verschiedenartigsten Stoffen gemengt sein kann, so ist bei diesen Prüfungen die Aufstellung ganz scharf begrenzter Fälle nicht unter allen Umständen möglich. Treten daher bei den Versuchen Erscheinungen ein, welche von der Vereinigung zweier oder mehrerer Fälle herrühren, so sind natürlicher Weise auch die zu ziehenden Schlüsse danach einzurichten.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auflösung des zu untersuchenden Körpers nach §. 180 (32).

§. 177.

II. Der Körper ist ein regulinisches Metall oder eine Legirung.

22 1. Man übergiesst und erhitzt eine Probe mit Wasser, dem man etwas Essigsäure zugesetzt hat. Entwickelt sich Wasserstoffgas, so deutet dies auf ein Leichtmetall (möglichenfalls auch auf regulinisches Mangan).

23 2. Man erhitzt eine Probe im Kohlengrübchen mit der inneren Löthrohrflamme und beobachtet, ob die Probe schmilzt, ob sich ein Beschlag bildet, ein Geruch entwickelt u.s.w.

Mit grösserer oder geringerer Sicherheit lassen sich hierbei folgende Metalle erkennen: Arsen am Knoblauchgeruch, — Quecksilber an seiner Leichtflüchtigkeit, — Antimon, Zink, Blei, Wismuth, Cadmium, Zinn, Silber an der Schmelzbarkeit unter Bildung von Beschlägen auf der Kohle, vergl. (16), Kupfer an der Grünfärbung der äusseren Flamme. Nur wenn ein einzelnes reines oder fast reines Metall vorliegt, lassen sich noch weitere Schlüsse ziehen, so ist Gold schmelzbar ohne Beschlag, Platin, Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt schmelzen, wenn sie rein sind, in der Löthrohrflamme nicht.

24 3. Man erhitzt eine Probe in einer am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre in der durch Anwendung eines Schornsteins gesteigerten Gas- oder der Löthrohrflamme.

a. Es bildet sich im kälteren Theile der Röhre kein Anflug: Abwesenheit des Quecksilbers.

b. Es bildet sich ein Anflug: Quecksilber, Cadmium oder Arsen. Der Anflug des ersteren, der aus lauter kleinen Kügelchen besteht, kann mit dem Cadmium- oder Arsenanflug nicht leicht verwechselt werden.

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur Auflösung nach §. 181 (42).

§. 178.

B. Der zu untersuchende Körper ist eine Flüssigkeit.

1. Man verdampft eine Probe in einem Platinschälchen oder in einem kleinen Porzellantiegel und sieht, ob überhaupt etwas aufgelöst war und (nach §. 176) von welcher Natur der Rückstand ist. 25

2. Man prüft mit Lackmuspapieren. 26
   a. Blaues wird geröthet. Diese Reaction kann sowohl von einer freien Säure oder einem sauren Salze, als auch von einem in Wasser löslichen Metallsalze herrühren. Um diese beiden Fälle zu unterscheiden, giesst man etwas von der Flüssigkeit auf ein Uhrglas und stellt ein nur mit der äussersten Spitze in eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron getauchtes Stäbchen hinein; bleibt die Flüssigkeit klar, oder löst sich ein entstandener Niederschlag beim Umrühren wieder auf, so ist das erstere, entsteht eine bleibende Trübung, das letztere, wenigstens im Durchschnitt, der Fall.
   b. Geröthetes wird blau: deutet auf freies oder kohlensaures Alkali, auf freie alkalische Erden, alkalische Schwefelverbindungen, wie auch auf eine Reihe von sonstigen Salzen, welche ein Alkali, auch wohl eine alkalische Erde, in Verbindung mit einer schwachen Säure enthalten. (Von Schwermetallen enthaltenden Verbindungen reagiren nur einige Bleisalze, z. B. das basisch essigsaure Bleioxyd, ferner namentlich die Lösungen des Thalliumoxyduls und kohlensauren Thalliumoxyduls alkalisch.) 27

3. Man prüft durch den Geruch, oder, im Falle man damit nicht zu sicheren Resultaten gelangt, durch eine Destillation, ob das vorhandene einfache Lösungsmittel Wasser, Weingeist, Aether u. s. w. ist. Findet man, dass dasselbe nicht Wasser ist, so verdampft man die Lösung zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande nach §. 176. 28

4. Im Falle die Lösung eine wässerige ist und saure Reaction zeigt, verdünnt man ein Theilchen derselben mit viel Wasser. Wird sie dadurch milchig getrübt, so deutet diese Erscheinung auf Antimon, Wismuth (möglichenfalls auch auf Zinn), vergl. §. 121. 9. und §. 131. 4. 29

Nach Beendigung der vorläufigen Prüfung schreitet man zur 30
gentlichen Untersuchung. Ist die Lösung die wässerige und reagirt

sie neutral, so kann sie nur in Wasser lösliche Substanzen enthalten, reagirt sie dagegen sauer und zwar in Folge der Anwesenheit freier Säure, so hat man bei der eigentlichen Untersuchung auch auf solche Körper Rücksicht zu nehmen, welche in Wasser nicht, wohl aber in Säuren löslich sind. Diese Umstände berücksichtigend, geht man, wenn man berechtigt ist nur eine Base und eine Säure vorauszusetzen, zu §. 182 beziehungsweise §. 185 über, ist man dagegen zu der genannten Annahme nicht berechtigt, so verfährt man nach §. 189. — Reagiren Flüssigkeiten alkalisch, so verfährt man, wenn man darin nur eine Base und eine Säure voraussetzen kann, nach §. 182, andernfalls nach §. 189.

II.

Auflösung der Körper oder Eintheilung erselben nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln*).

---

§. 179.

Die Mittel, deren wir uns bedienen, um einfache Körper oder Verndungen nach ihrer Löslichkeit einzutheilen und um Gemenge zu :heiden, sind Wasser und Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Königsasser); der Classen aber, in welche die Körper nach ihrem Verhalten a denselben zerfallen, sind drei. 31

Erste Classe. In Wasser lösliche Körper.

Zweite Classe. In Wasser unlösliche oder schwer lösiche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser ingegen lösliche Körper.

Dritte Classe. In Wasser, wie in Salzsäure, Salpeteräure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Da Metalle oder Metalllegirungen zweckmässiger auf eine etwas ıbweichende Art aufgelöst werden, so soll für sie eine besondere Mehode aufgestellt werden (§. 181).

Um die Auflösung vorzunehmen oder zu versuchen, verfährt man ıun folgendermaassen:

A. Der Körper ist weder ein regulinisches Metall noch eine Metalllegirung.

§. 180.

Einfache Verbindungen**).

Handelt es sich um eine einfache Verbindung, so ermittelt man, 32
n welche Löslichkeitsclasse dieselbe gehört. Man lässt zu diesem

---

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung.

**) Diesen Namen wähle ich der Kürze halber hier und in der Folge für solche Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall und in Nichtmetall vorausgesetzt wird.

Zwecke auf kleine Proben destillirtes Wasser, dann erforderlichen Falles verdünnte Salzsäure, concentrirte Salzsäure, Salpetersäure, Königswasser in der Reihenfolge, wie solche hier genannt sind, erst ohne, dann unter Erwärmen einwirken. Liess sich die kleine Probe durch eines der Lösungsmittel in Auflösung bringen, so behandelt man eine etwas grössere, etwa 1 Grm., in gleicher Weise und verfährt mit wässerigen Lösungen nach §. 182, mit sauren Lösungen nach §. 185, mit auch in Säuren unlöslichen oder schwer löslichen Körpern nach §. 188.

33 Die Erscheinungen, welche bei der Behandlung mit Salzsäure stattfinden können und wohl beachtet werden müssen, sind:

α. Aufbrausen, deutet auf Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff.

β. Entwickelung von Chlor, weist auf Hyperoxyde, chromsaure Salze u. s. w. hin.

γ. Entwickelung von Blausäuregeruch, deutet auf unlösliche Cyanmetalle. (Da letztere zweckmässiger auf eine abweichende Art zerlegt werden, so ist ihnen ein eigener Abschnitt gewidmet, siehe §. 204.)

Bei der Behandlung mit Salpetersäure deutet sich entwickelndes Stickoxydgas oder Auftreten von salpetriger Säure auf einen eingetretenen Oxydationsprocess. — Löst sich der Körper in Säuren unter Abscheidung von Schwefel (an Farbe und specifischem Gewichte zu erkennen und nach längerem Kochen durch Filtration abscheidbar), oder von meist gallertartigem Kieselsäurehydrat, so liegt ein Schwefelmetall oder ein durch Säuren zersetzbares kieselsaures Salz vor. Die nach dem Verdünnen*) filtrirte Lösung ist dann nach §. 185 zu untersuchen, die abfiltrirte, ungelöst gebliebene Ausscheidung kann nach §. 188 weiter geprüft werden.

Zusammengesetzte Verbindungen**).

34 Liegt zur Untersuchung eine zusammengesetzte Verbindung vor, so empfiehlt es sich zunächst, erforderlichen Falles die Substanzen nach ihren Löslichkeitsclassen von einander zu trennen. Man verfährt zu diesem Zwecke also:

1. Man übergiesst eine Probe, etwa 1 bis 3 Grm., der zu untersuchenden Substanz in Pulverform mit etwa der zehnfachen Menge destillirten Wassers in einem Kölbchen und erhitzt über der Gas- oder Weingeistlampe zum Kochen.

---

*) Trübung hierbei deutet auf Wismuth oder Antimon und ist durch Zusatz von Salzsäure zu beseitigen.

**) Unter solchen verstehe ich hier und in der Folge Verbindungen oder Gemenge, in welchen sämmtliche häufiger vorkommende Basen, Säuren, Metalle und Nichtmetalle vorhanden sein können.

a. Man erhält eine klare Lösung. In dem Falle sind, unter Berücksichtigung des in der einleitenden Prüfung (30) in Bezug auf die Reaction Gesagten, alle vorhandenen näheren Bestandtheile in die erste Löslichkeitsclasse zu rechnen. Man verfährt zur Ermittelung der Basen nach §. 189, zur Auffindung der Säuren nach §. 199, beziehungsweise §. 200. 35

b. Es bleibt auch nach längerem Kochen ein Rückstand. Man lässt absitzen und filtrirt die Flüssigkeit ab, wo möglich so, dass man das Ungelöste im Kölbchen behält. Dann verdampft man einige Tropfen des klaren Filtrats langsam auf blankem Platinblech. Bleibt kein Rückstand, so war die Substanz in Wasser unlöslich, man verfährt nach (37). Bleibt ein Rückstand, so sind Bestandtheile der Substanz in Wasser löslich. Man kocht den Rückstand dann wiederholt mit neuen Antheilen Wasser, um die in Wasser löslichen Bestandtheile möglichst vollständig in die Wasserlösung überzuführen*) und verfährt alsdann mit dieser wie in (35) angegeben, mit dem ungelösten Rückstande aber nach (37). 36

2. Von der in Wasser unlöslichen oder durch Wasser erschöpften Substanz übergiesst man eine Probe mit verdünnter Salzsäure. Löst er sich nicht oder nicht vollständig, so erhitzt man zum Kochen; findet auch dadurch keine vollständige Auflösung statt, so giesst man die Flüssigkeit in ein anderes Kölbchen ab, kocht den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und vereinigt, wenn dadurch die Auflösung bewirkt wird, diese mit der erst abgegossenen Flüssigkeit. 37

In Betreff der Erscheinungen, welche bei Einwirkung der Salzsäure eintreten können, vergl. (33).

a. Es erfolgt durch die Behandlung mit Salzsäure vollständige Lösung (oder es scheidet sich nur Schwefel oder Kieselsäurehydrat aus, vergl. 33). Die in Wasser unlösliche Substanz oder die näheren Bestandtheile derselben gehören alsdann zur zweiten Löslichkeitsclasse. Man geht zu §. 190 über. Eine etwa abfiltrirte Ausscheidung von Schwefel oder Kieselsäurehydrat ist erforderlichen Falles nach §. 203 weiter zu prüfen. 38

b. Es bleibt ein anderweitiger Rückstand. In diesem Falle stellt man das Kölbchen, in welchem sich die mit Salzsäure gekochte Probe befindet, einstweilen bei Seite und geht zu (39) über.

*) Sind in Wasser schwer lösliche Körper zugegen, z. B. schwefelsaurer Kalk, so genügt man sich mit viermaligem Auskochen, weil sich dann ein vollständiges Erschöpfen mit Wasser schwer erreichen lässt.

39 3. Hat Salzsäure die in Wasser unlösliche oder damit erschöpfte Substanz nicht vollständig gelöst, so versuche man eine weitere Probe derselben durch Erhitzen mit Salpetersäure und nachherigem Zusatz von Wasser zu lösen.

In Betreff der Erscheinungen, welche dabei eintreten können, vergl. (33).

a. Es erfolgt durch die Behandlung mit Salpetersäure vollständige Lösung (oder es scheidet sich nur Schwefel oder Kieselsäurehydrat aus, vergleiche 33). Die in Wasser unlösliche Substanz oder die näheren Bestandtheile derselben gehören alsdann gleichfalls zur zweiten Löslichkeitsclasse. Man verfährt mit der salpetersauren Lösung nach §. 189, III (109) und im Uebrigen wie in (38).

b. Es bleibt beim Erhitzen mit Salpetersäure ein anderweitiger Rückstand. Man geht zu (40) über.

40 4. Löste sich die in Wasser unlösliche Substanz weder in Salzsäure noch in Salpetersäure vollständig auf, so versucht man durch Königswasser (Salpeter-Salzsäure) eine vollständige Lösung derselben zu erzielen. Man mischt zu dem Ende den Inhalt des Kölbchens, in welchem man die Lösung mit Salpetersäure versucht hat, mit dem Inhalt dessen, in dem man die Lösung mit concentrirter Salzsäure versucht hat, erhitzt zum gelinden Sieden, giesst, wenn vollständige Lösung nicht erfolgte, die klare Flüssigkeit ab, erhitzt den Rückstand mit concentrirtem Königswasser einige Zeit und fügt nun sowohl die erst abgegossene verdünntere Königswasserlösung, als auch die Lösung in verdünnter Salzsäure zu, welche man in (37) abgegossen hat. Nachdem man das Ganze nochmals zum gelinden Sieden erhitzt hat, beobachtet man, ob vollständige Lösung eingetreten ist, oder ob auch bei der Einwirkung des Königswassers ein darin unlöslicher Rückstand blieb. Im letzteren Falle filtrirt man die Lösung, nöthigenfalls nach Zusatz von etwas Wasser *), ab, wäscht den Niederschlag mit siedendem Wasser aus und verfährt mit dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate nach §. 190, — im ersteren Falle verfährt man auf dieselbe Weise mit der klaren Lösung **).

*) Trübung hierbei deutet auf Wismuth oder Antimon und ist durch Zusatz von Salzsäure zu beseitigen.

**) Scheiden sich aus der sauren Lösung beim Erkalten spiessige Kryställchen aus, so sind diese in der Regel Chlorblei. Es ist dann oft zweckmässig, die Lösung von den Krystallen abzugiessen und jene wie diese für sich zu untersuchen. — Hat sich beim Kochen mit Königswasser Metazinnchlorid gebildet, so trübt sich das dasselbe auflösende Waschwasser beim Eintröpfeln in die erst abgelaufene stark saure Flüssigkeit. Man fange alsdann das Waschwasser in einem besonderen Gefässe auf, behandle beide Lösungen gesondert mit Schwefelwasserstoff nach §. 190, filtrire aber dann durch ein und dasselbe Filter ab.

5. **Hat kochendes Königswasser einen Rückstand gelassen, so verfährt man mit demselben, nachdem er mit siedendem Wasser vollständig ausgewaschen worden ist, nach §. 203.** 41

B. Der Körper ist ein Metall oder eine Metalllegirung.

§. 181.

Regulinische Metalle theilt man am besten nach ihrem Verhalten zu Salpetersäure in folgender Weise ein. 42

I. **Metalle, welche von Salpetersäure nicht angegriffen werden:** Gold, Platin.

II. **Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt werden, deren Oxyde sich aber weder in Säureüberschuss noch in Wasser** (in irgend erheblicher Menge) **lösen:** Antimon, Zinn.

III. **Metalle, welche von Salpetersäure oxydirt und in salpetersaure Salze übergeführt werden, die sich in der überschüssigen Säure oder in Wasser auflösen:** alle übrigen.

Da chemisch reine regulinische Metalle nur sehr selten Gegenstand qualitativer Analyse werden — denn fast alle käuflichen Metalle sind nicht chemisch rein, sondern enthalten kleinere oder grössere Mengen anderer Metalle — so gebe ich im Folgenden nicht gesondert an, wie man Metalle und wie man Legirungen zu lösen hat, sondern ich fasse nur die letzteren ins Auge, da ja dann das Verfahren unter allen Umständen passt, mögen wirkliche Legirungen, verunreinigte Metalle oder auch reine Metalle vorliegen. Was die zur Behandlung mit Salpetersäure zu verwendenden Mengen betrifft, so genügen für reine Metalle ganz kleine Proben, zur Bestimmung der eigentlichen Bestandtheile von Legirungen, das heisst zu Analysen derselben, bei welchen auf geringe Mengen verunreinigender Metalle nicht Rücksicht genommen wird, Quantitäten von 1 bis 3 Grm. Gilt es aber, die meist nur in Spuren vorhandenen verunreinigenden Metalle in hüttenmännisch gewonnenen Metallen zu ermitteln, z. B. ein Weichblei auf Wismuth, Kupfer, Antimon, Eisen, Zink, Silber etc. zu prüfen, so müssen Mengen von 100 bis 200 Grm. in Arbeit genommen werden.

Man erhitzt die Probe mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewichte, der man, wenn sich salpetersaures Bleioxyd ausscheidet, ein gleiches Volumen Wasser zusetzt.

1. **Es erfolgt vollständige Lösung oder es lässt sich eine solche durch Zusatz von Wasser bewirken: zeigt** 43

die Abwesenheit von Platin *), Gold, Antimon **) und Zinn. Man verfährt, je nachdem man nur ein oder aber mehrere Metalle voraussetzen muss, nach §. 182 oder §. 189. III. (109).

2. Es bleibt ein Rückstand:

44 a. *ein metallischer*. Man filtrirt ab und verfährt mit der Lösung, nachdem man geprüft hat, ob überhaupt etwas aufgelöst worden, nach §. 189. III. (109); den Rückstand aber befreit man durch Auswaschen von allen gelösten Metallen, löst in Königswasser und prüft die Lösung nach §. 128 auf Gold und Platin.

45 b. *ein weisser*, *pulveriger*: deutet in der Regel auf Antimon oder Zinn. Hat man Berechtigung, nur auf das eine oder das andere dieser Metalle zu schliessen, so genügt es, den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand mit kohlensaurem Natron und etwas Cyankalium im Kohlengrübchen in der reducirenden Löthrohrflamme zu schmelzen, um zu sehen, ob man ductile Zinn- oder spröde Antimonkügelchen erhält, — können aber mehrere Metalle zugegen sein, so wird die Sache complicirter, da auch arsensaures Wismuthoxyd in Salpetersäure sehr schwer löslich ist, und mit der Antimonsäure und Metazinnsäure auch Bleioxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde zurückbleiben können. Man schmelzt dann am besten den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand in einem gut bedeckt zu haltenden Porzellantiegel mit etwa der vierfachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen kohlensauren Natrons und Schwefels, lässt erkalten und behandelt die Schmelze mit Wasser. Bleibt ein Rückstand, so filtrirt man und wäscht denselben aus. Den Rückstand löst man dann in Salpetersäure und prüft die Lösung nach §. 189. III. (109) auf die Metalle der fünften und vierten Gruppe, die gelbe alkalische Lösung aber säuert man mit Salzsäure an, fällt so die Metalle der sechsten Gruppe und untersucht den ausgewaschenen Niederschlag nach §. 192.

---

*) Legirungen von Silber und Platin mit geringem Platingehalt lösen sich in Salpetersäure.

**) Sehr kleine Mengen von Antimon gehen oft vollständig in die Lösung über.

III. Eigentliche Untersuchung.

Einfache Verbindungen *).

A. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Base **).

§. 182.

1. **Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen, nicht zu concentrirten Lösung etwas Salzsäure. Reagirt die Flüssigkeit alkalisch, so muss Salzsäure zugesetzt werden bis zu entschieden saurer Reaction.** 46

   a. **Es entsteht kein Niederschlag: deutet auf die Abwesenheit des Silbers und Quecksilberoxyduls, wie auch auf die Abwesenheit grösserer Mengen von Blei. Man geht zu (50) über.**

   b. **Es entsteht ein Niederschlag ***). Man theilt die Flüssigkeit, in der er suspendirt ist, in zwei Theile und setzt zum einen Ammon im Ueberschusse.** 47

---

*) Diesen Namen wähle ich, wie oben schon erwähnt, der Kürze halber hier und in der Folge für solche Verbindungen, in welchen nur eine Basis und eine Säure, oder ein Metall und ein Nichtmetall vorausgesetzt wird. Der vorliegende Abschnitt hat vorzugsweise den Zweck, den Unterricht in der Analyse zu erleichtern, indem es zweckmässig ist, der Untersuchung zusammengesetzter Körper die Analyse einfacher Verbindungen vorausgehen zu lassen. — Bei gültigen Analysen kann man von diesem Abschnitte nur ausnahmsweise Gebrauch machen, da es kein äusserliches Merkmal gibt, welches erkennen lässt, ob ein Körper nur eine Base oder Säure oder ob er mehrere enthält.

**) Bei diesem Gange ist zugleich auf die Arseniksäuren und auf Kieselsäure Rücksicht genommen, da ihre Ausmittelung im Wege liegt.

***) Ausser Chlorsilber, Quecksilberchlorür und Chlorblei kann, wenn die Lösung concentrirt ist und stark alkalisch reagirt, durch Salzsäure auch Kieselsäurehydrat, wenn sie concentrirt ist, möglicherweise auch Chlorbaryum und Metazinnchlorid und, wenn die vorläufige Prüfung eine organische Substanz ergeben hat, auch Benzoësäure- oder Salicylsäurehydrat gefällt werden. Der Kieselsäurehydratniederschlag ist gallertartig, Chlorbaryum, Benzoësäure- und Salicylsäurehydrat sind krystallinisch und sämmtliche in der Anmerkung noch genannte Niederschläge werden nicht wieder erhalten, wenn man die Lösung genügend mit Wasser verdünnt und Salzsäure nur in geringer Menge zufügt.

α. Der Niederschlag verschwindet, die Flüssigkeit wird klar. Er ist alsdann Chlorsilber gewesen und zeigt die Gegenwart des Silbers an. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lösung mit chromsaurem Kali und mit Schwefelwasserstoff (siehe §. 138, 7. und §. 115, 4.).

48 *β. Der Niederschlag wird schwarz.* Er war alsdann Quecksilberchlorür, welches durch das Ammon in Quecksilberamidürchlorür verwandelt worden ist. Man erkennt daraus die Anwesenheit des Quecksilberoxyduls. Zur Ueberzeugung prüft man die ursprüngliche Lösung mit Zinnchlorür und mit metallischem Kupfer (siehe §. 116, 7. und 8.).

49 *γ. Der Niederschlag bleibt unverändert.* Er ist alsdann Chlorblei, welches von Ammon nicht gelöst wird. Man erkennt daraus die Gegenwart des Bleies. Man überzeugt sich von seiner Anwesenheit erstens dadurch, dass man die zweite Hälfte der Flüssigkeit, in welcher der durch Salzsäure hervorgebrachte Niederschlag suspendirt ist, mit vielem Wasser verdünnt und erhitzt. Der Niederschlag muss sich auflösen, wenn er wirklich Chlorblei ist; zweitens durch Prüfung von Proben der ursprünglichen Lösung mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelsäure (§. 117, 4. u. 8.).

50 2. Zu der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis dieselbe auch nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, erhitzt, fügt nochmals etwas Schwefelwasserstoffwasser zu und lässt kurze Zeit stehen *).

a. Die Flüssigkeit bleibt klar. Man geht zu (56) über, denn Blei, Wismuth, Kupfer, Cadmium, Quecksilberoxyd, Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsenik und Eisenoxyd sind nicht zugegen.

b. Man erhält einen Niederschlag.

51 α. Derselbe ist weiss. Er rührt alsdann von ausgeschiedenem Schwefel her und deutet auf eine den Schwefelwasserstoff unter Schwefelausscheidung zerlegende Substanz **). Von den Metalloxyden ist darunter Eisenoxyd

*) Entsteht bei Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser sogleich ein Niederschlag, so ist Erwärmung etc. nicht erforderlich, bleibt aber die Flüssigkeit klar oder trübt sie sich nur ein wenig, so muss obiges Verfahren streng eingehalten werden, wenn man nicht Gefahr laufen will, Arsensäure und Zinnoxyd zu übersehen.

**) Geht dabei die Farbe der Lösung aus Rothgelb in Grün über, so deutet dies auf Chromsäure, geht sie allmählich aus Bräunlichgelb in Hellblau über, auf Ferridcyanwasserstoffsäure. Im ersteren Falle hat man somit nach Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zwei Basen — Chromoxyd und die mit der Chromsäure verbunden gewesene Base — in Lösung und verfährt daher nach §. 194, im letzteren befeuchtet man die

die am häufigsten vorkommende (§. 111. 3.). Man prüft darauf mit Ferrocyankalium in der ursprünglichen Lösung (§. 111. 6.). Findet man Eisenoxyd nicht und gab auch der Farbenwechsel der Lösungen nicht Veranlassung, auf Chromsäure- oder Ferridcyanwasserstoffsäure zu schliessen (vergl. die Anmerk. **) auf S. 336), so geht man zu (56) über.

β. Der Niederschlag ist gelb. Er kann alsdann Schwefelcadmium, Schwefelarsenik und Zinnsulfid sein und deutet demnach entweder auf Cadmium, auf Arsenik oder Zinnoxyd hin. Zur Unterscheidung dieser Fälle setzt man zu einer Probe der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag suspendirt ist, Ammon im Ueberschuss, fügt etwas Schwefelammonium zu und erwärmt. 52

aa. *Er verschwindet nicht:* Cadmium, denn das Schwefelcadmium ist in Ammon und Schwefelammonium unlöslich. Ueberzeugung durch Prüfung der ursprünglichen Substanz oder des aus der Lösung durch kohlensaures Ammon gefällten Niederschlages mittelst des Löthrohres (§. 122. 9.).

bb. *Er verschwindet:* Zinnoxyd oder Arsenik. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Ammon.

αα. *Es entsteht ein weisser Niederschlag:* Zinnoxyd. Ueberzeugung durch Reduction dieses Niederschlages mit Cyankalium und Soda vor dem Löthrohre (§. 130. 11.) oder durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit salpetersaurem Ammon (§. 130. 8.).

ββ. *Es entsteht kein Niederschlag:* Arsenik. Vergewisserung durch Darstellung eines Metallspiegels aus der ursprünglichen Substanz oder dem Schwefelarsenniederschlage mit Cyankalium und Soda oder auf eine sonstige Art, und ferner durch Behandeln der ursprünglichen Substanz mit Soda in der inneren Löthrohrflamme (§. 132. 12. und 13.). Enthielt die Lösung arsenige Säure, so entstand der gelbe Niederschlag durch Schwefelwasserstoff sogleich, enthielt sie Arsensäure, so entstand er

---

…ckene Substanz oder den durch Abdampfen der Wasserlösung erhaltenen Rückstand …t etwas concentrirter Schwefelsäure, erhitzt unter einem guten Dunstabzug, bis der …össte Theil der Schwefelsäure entwichen ist, löst den Rückstand in Wasser und …rführt mit der Lösung, welche nun ausser der ursprünglich vorhandenen Base auch …s aus dem Ferrocyan entstandene Eisenoxyd enthält, nach §. 194.

erst nach dem Erwärmen oder nach längerem Stehen. Wegen weiterer Unterscheidung vergl. §. 134. 11.

53 γ. Der Niederschlag ist orangefarben. Er ist alsdann Schwefelantimon und deutet Antimon an. Man überzeugt sich durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zink im Platinschälchen (§. 131. 9.) und prüft, welche Oxydationsstufe des Antimons vorhanden, nach §. 134. 10.

54 δ. Der Niederschlag ist dunkelbraun. Er ist alsdann Zinnsulfür und deutet Zinnoxydul an. Zur Ueberzeugung prüft man ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Quecksilberchloridlösung (§. 129. 8.).

55 ε. Der Niederschlag ist braunschwarz oder schwarz. Er kann alsdann Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefelwismuth, Schwefelgold, Schwefelplatin und Quecksilbersulfid sein. Man macht zur Unterscheidung dieser Fälle folgende Versuche mit der ursprünglichen Lösung.

aa. Zu einem Theilchen setzt man verdünnte Schwefelsäure. Weisser Niederschlag: Blei. Ueberzeugung durch chromsaures Kali (§. 117. 9.).

bb. Zu einem Theilchen setzt man Kali- oder Natronlauge. Gelber Niederschlag: Quecksilberoxyd. Ueberzeugung mit Zinnchlorür und metallischem Kupfer (§. 119. 6. und 9.).

Die Anwesenheit des Quecksilberoxyds gibt sich in der Regel schon dadurch zu erkennen, dass der Niederschlag, welcher durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser entsteht, nicht gleich von Anfang schwarz erscheint, sondern erst bei Zusatz von überschüssigem Fällungsmittel durch Weiss, Gelb und Orange in diese Farbe übergeht (§. 119. 3.). — Bei sehr sauren Lösungen führt die Prüfung mit Kali- oder Natronlauge nicht zum Ziel (§. 119. 4.).

cc. Zu einem Theilchen setzt man Ammon im Ueberschuss. Bläulicher Niederschlag, sich im Ammonüberschuss mit lasurblauer Farbe lösend, oder auch nur klare lasurblaue Flüssigkeit: Kupfer. Ueberzeugung mit Ferrocyankalium (§. 120. 9.).

dd. Ist durch Ammon ein weisser, im Ammonüberschuss unlöslicher Niederschlag entstanden, so filtrirt man ihn ab, löst nach dem Auswaschen einen Theil desselben auf einem Uhrglase in 1 bis 2 Tropfen Salzsäure unter Zusatz von 2 Tropfen Wasser und fügt dann mehr Wasser zu. Entsteht eine milchige Trübung, so rührt sie von

basischem Chlorwismuth her und lässt also **Wismuth** erkennen. Ueberzeugung durch Prüfung einiger Tropfen der ursprünglichen Lösung mittelst einer Auflösung von Zinnchlorür in Natronlauge (§. 121. 10.).

ee. Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Eisenvitriollösung. Entsteht ein feiner, schwarzer Niederschlag von regulinischem **Gold**, so ist dieses Metall zugegen. Ueberzeugung durch Behandeln dieses Niederschlages vor dem Löthrohre oder durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Zinnchlorür (§. 126. 7.).

ff. Zu einem Theilchen der Lösung setzt man Chlorkalium und Weingeist. Entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist **Platin** zugegen. Ueberzeugung durch Glühen dieses Niederschlages (§. 127. 6.).

3. Zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung setzt man Salmiak*), 56
sodann Ammon bis zur alkalischen Reaction, endlich, gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstand oder nicht, ein wenig Schwefelammonium und erwärmt, wenn in der Kälte noch kein Niederschlag entstanden ist, gelinde.

a. **Es entsteht kein Niederschlag.** Man geht zu (62) über, denn Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan, Zink, Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure sind nicht vorhanden **).

b. **Es entsteht ein Niederschlag.**

α. *Er ist schwarz:* Eisenoxydul***), Nickel oder Kobalt. Man 57
versetzt ein Theilchen der ursprünglichen Lösung mit Kali- oder Natronlauge.

aa. Man erhält einen schmutzig grünlichweissen Niederschlag, der an der Luft sehr bald rothbraun, beim Kochen aber grau bis schwärzlich wird, **Eisenoxydul**. Man überzeugt sich durch Ferridcyankalium (§. 110. 8.).

bb. Man erhält einen hellgrünlichen Niederschlag, der seine Farbe weder an der Luft noch beim Kochen ändert,

---

*) Der Zusatz des Salmiaks hat den Zweck, die Fällung etwa anwesender Magnia durch Ammon zu verhindern.

**) Sicher ist dieser Schluss in Betreff der Thonerde und mancher der genannten hwermetalle nur, wenn organische Substanzen, insbesondere nichtflüchtige organische uren, nicht vorhanden sind, da solche nicht allein die Fällung der Thonerde und s Chromoxyds, sondern auch die des Mangans etc. beeinträchtigen oder verhindern nnen (vergl. §. 107. 5.). Enthält daher die ursprüngliche Substanz organische Körper d lässt die vorläufige Prüfung auf Metalle der dritten und vierten Gruppe schliessen, schmelze man eine Probe der Substanz mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron, iche mit Wasser auf, erwärme mit Salzsäure, filtrire und prüfe die so erhaltene sung nach (56).

***) Eisenoxyd muss schon in (51) gefunden worden sein.

Nickel. Ueberzeugung durch Ammon und Zusatz von Kali- oder Natronlauge (§. 108. 7.).

cc. Man erhält einen himmelblauen, beim Kochen hellroth oder auch missfarbig und bräunlich werdenden Niederschlag, Kobalt. Ueberzeugung durch das Löthrohr (§. 109. 15.).

58 *β. Er ist nicht schwarz.*

aa. Ist er deutlich fleischroth, so ist er Schwefelmangan und deutet Manganoxydul an. Man überzeugt sich durch Zusatz von Natronlauge zur ursprünglichen Lösung oder durch das Löthrohr (§. 107. 6. und 13.).

bb. Ist er bläulichgrün, so ist er Chromoxydhydrat und deutet also auf Chromoxyd. Man überzeugt sich, indem man die ursprüngliche Lösung mit Natronlauge prüft und vor dem Löthrohre (§. 102. 3. und 9.).

59 cc. Ist er weiss und beim Erwärmen mit etwas mehr Schwefelammonium in diesem nicht löslich *), so kann er Thonerdehydrat, Kieselsäurehydrat oder Schwefelzink sein, also entweder Thonerde oder Zinkoxyd oder Kieselsäure anzeigen, welche letztere dann in der Regel in Form eines kieselsauren Alkalis in der ursprünglichen Lösung enthalten ist. — Man setzt zur weiteren Unterscheidung zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung vorsichtig Natronlauge, wartet, ob dadurch ein Niederschlag entsteht, und fügt sodann mehr Natronlauge zu, bis sich derselbe wieder gelöst hat.

60 αα. Entstand durch Natronlauge kein Niederschlag, so hat man Grund, auf Kieselsäure zu prüfen. Man verdampft alsdann eine Probe der ursprünglichen Lösung mit überschüssiger Salzsäure zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf (§. 150. 2.), wobei die Kieselsäure ungelöst bleibt. Das in Lösung übergehende Alkali bestimmt man sodann nach (66).

ββ. Entstand durch Natronlauge ein Niederschlag, der sich im Ueberschusse wieder löst, so fügt man zu einer Probe dieser alkalischen Flüssigkeit etwas Schwefelwasserstoffwasser (das heisst nur so viel, dass noch ein erheblicher Ueberschuss von Natronhydrat unverändert bleibt). Weisser Niederschlag: Zink. Ueberzeugung durch Prüfung einer Probe der ur-

*) Ein durch Schwefelammonium entstandener weisser, beim Erwärmen mit mehr Schwefelammonium in diesem löslicher Niederschlag würde Schwefel sein, der durch Einwirkung eines das Schwefelammonium in alkalischer Lösung zersetzenden Körpers, z. B. eines Ferridcyanmetalles, ausgeschieden wurde.

sprünglichen Lösung mit Ferridcyankalium (§. 106. 12.). — Entstand durch Schwefelwasserstoff kein Niederschlag, so fügt man zum Reste der alkalischen Flüssigkeit Chlorammonium und erhitzt. Weisser Niederschlag, auch in weiter zugesetztem Chlorammonium nicht löslich: Thonerde. Ueberzeugung durch Prüfung des abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlages mit Kobaltlösung vor dem Löthrohre (§. 101. 11.).

Bemerkung zu (58) und (59).

Da sehr geringe Verunreinigungen die Farben der in (58) und (59) etrachteten Niederschläge undeutlich machen können, so ist, im Falle eses stattzufinden scheint, zur Entdeckung des Mangans, Zinks, der honerde, des Chromoxyds und der Kieselsäure folgender Weg einschlagen.

Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung vorchtig Natronlauge, erst in geringer Menge, dann im Ueberschusse.

aa. *Es entsteht kein Niederschlag*, deutet auf Kieselsäure. 61
Man verfährt nach (60).

bb. *Es entsteht ein weisslicher Niederschlag*, der sich im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löst und an der Luft bald braunschwarz wird: Mangan. Man überzeugt sich durch das Löthrohr (§. 107. 13.).

cc. *Es entsteht ein Niederschlag*, der sich im Ueberschusse der Natronlauge löst: Chromoxyd, Thonerde, Zinkoxyd.

αα. Man setzt zu einer Probe der klaren alkalischen Lösung etwas Schwefelwasserstoffwasser (das heisst nur so viel, dass noch ein erheblicher Ueberschuss von Natronhydrat unverändert bleibt). Weisser Niederschlag: Zink. Ueberzeugung durch Ausfällen einer Probe der ursprünglichen Lösung mit kohlensaurem Natron und Prüfen des ausgewaschenen Niederschlages vor dem Löthrohre mit salpetersaurem Kobaltoxydul (§. 106. 8. und 14.).

ββ. Im Falle die ursprüngliche Lösung grün oder violett, oder die alkalische Lösung grün erscheint, und im Falle der durch Natron erzeugte, im Ueberschusse sich wieder lösende Niederschlag bläulichgrün war, ist Chromoxyd zugegen. Ueberzeugung durch Kochen der alkalischen Lösung und durch das Löthrohr (§. 102. 3. und 9.).

γγ. Man setzt der alkalischen Lösung Chlorammonium zu und erhitzt. Weisser Niederschlag, auch in weiter zugesetztem Chlorammonium nicht löslich: **Thonerde.** Ueberzeugung durch Prüfung des abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlages mit Kobaltlösung vor dem Löthrohre (§. 101. 11.).

62 4. Man fügt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung Chlorammonium und kohlensaures Ammon, dem etwas Ammon zugesetzt ist, und erwärmt gelinde.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Baryt, Strontian und Kalk. Man geht zu (64) über.

63 b. Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Baryt, Strontian oder Kalk.

Man filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, löst ihn in verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und setzt zu einer Probe dieser Lösung das gleiche Volumen Gypssolution.

α. *Es entsteht auch nach 5 bis 15 Minuten keine Trübung:* **Kalk.** Ueberzeugung durch Kochen einer Probe der ursprünglichen Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon, Filtriren und Prüfen des Filtrates mit oxalsaurem Ammon (§. 97. 3. und 5.).

β. *Es entsteht von Anfang keine Trübung, wohl aber nach einiger Zeit:* **Strontian.** Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Lösung nach Zusatz von Salzsäure zur Trockne und prüft die Flammenfärbung (§. 96. 7. oder 8.).

γ. *Es entsteht sogleich ein Niederschlag:* **Baryt.** Man überzeugt sich mit Kieselfluorwasserstoffsäure oder saurem chromsaurem Kali (§. 95. 6. und 9.).

64 5. Zu der Probe von (62), in welcher man durch kohlensaures Ammon nach Salmiakzusatz keinen Niederschlag erhalten hat, setzt man phosphorsaures Natron, fügt noch etwas Ammon zu und reibt die Gefässwände gelinde mit einem Glasstabe.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Magnesia. Man geht zu (65) über.

b. Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag: **Magnesia.**

65 6. Man verdampft einige Tropfen der ursprünglichen Lösung auf ganz blankem Platinblech möglichst langsam und glüht zuletzt gelinde.

a. Es bleibt kein fixer Rückstand. Man prüft alsdann auf **Ammon**, indem man zur ursprünglichen Lösung Kalkhydrat setzt und den Geruch, die Nebel mit Essigsäure und die Reaction des entweichenden Gases prüft (§. 91. 3.).

b. Es bleibt ein fixer Rückstand: Kali oder Natron. Man setzt zu einem Theilchen der ursprünglichen Lösung (welche, sofern sie alkalisch reagirt, erst mit Salzsäure neutralisirt und, sofern sie verdünnt ist, erst durch Abdampfen stark concentrirt werden muss) Platinchlorid und schüttelt etwas um oder reibt mit einem Glasstabe. 66

α. *Kein Niederschlag, auch nicht nach 10 bis 15 Minuten:* Natron. Ueberzeugung durch antimonsaures Kali oder durch Flammenfärbung (§. 90. 2. und 3.).

β. *Gelber krystallinischer Niederschlag:* Kali. Ueberzeugung durch saures weinsteinsaures Natron oder durch Flammenfärbung (§. 89. 4. und 5.).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

I. Einer anorganischen.

§. 183.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vgl. Anhang IV.), und nimmt bei der folgenden Untersuchung hierauf, wie auch auf die Resultate der vorläufigen Prüfung Rücksicht.

1. Die arsenige und die Arsensäure erkennt man schon beim Aufsuchen der Basen; man unterscheidet sie durch ihr Verhalten zu salpetersaurem Silberoxyd oder zu Natronlauge und Kupfervitriol etc. (siehe §. 134. 11.). 67

2. Auf die Kohlensäure in Verbindung mit Basen, auf Schwefel in Form von Schwefelmetallen, Chromsäure und Ferridcyanwasserstoffsäure wird man ebenfalls schon bei dem Aufsuchen der Base nach dem vorgeschriebenen Gange hingewiesen. Die beiden ersten geben sich durch Aufbrausen beim Zusatz von Salzsäure zu erkennen; man unterscheidet die entweichenden Gase, Kohlensäure oder Schwefelwasserstoff, leicht durch den Geruch und überzeugt sich nöthigenfalls von der Anwesenheit der Kohlensäure durch Kalkwasser (siehe §. 149. 5.), von der des Schwefelwasserstoffs durch Bleizuckerlösung (§. 156. 4.). Diese Mittel lassen auch freien Schwefelwasserstoff und freie Kohlensäure in wässeriger Lösung erkennen. — Auf die Chromsäure und Ferridcyanwasserstoffsäure wird man durch die Schwefelabscheidung und Farbenveränderung beim Zusatz des Schwefelwasserstoffwassers hingewiesen. Man überzeugt sich von der Anwesenheit der 68

Chromsäure durch Blei- oder Silberlösung (§. 138. 7. und 8.), von der der Ferridcyanwasserstoffsäure mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls (§. 155. Anhang).

69 3. Man macht eine Probe der wässerigen Lösung — nachdem man sie, falls sie concentrirt ist, mit Wasser genügend verdünnt hat — mit Salzsäure, oder — wenn Silberoxyd oder Quecksilberoxydul gefunden wurde — mit Salpetersäure sauer und fügt etwas Chlorbaryum, beziehungsweise salpetersauren Baryt, zu *).

a. Die Flüssigkeit bleibt klar: Abwesenheit der Schwefelsäure. Man geht zu (70) über.

b. Man erhält einen weissen feinpulverigen Niederschlag: Schwefelsäure. Derselbe muss ungelöst bleiben, auch wenn man noch etwas mehr verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure zufügt.

70 4. Man setzt zu einer neuen Probe, nachdem sie bei saurer Reaction mit Ammon neutral oder schwach alkalisch gemacht worden ist und nachdem man nöthigenfalls filtrirt hat, mit 4 bis 5 Theilen Wasser verdünnte Chlorcalciumlösung.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit der Phosphorsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, des Fluors und grösserer Mengen von Borsäure. Man geht zu (73) über.

71 b. Es entsteht ein Niederschlag. Man setzt sofort Essigsäure im Ueberschusse zu.

α. *Er löst sich leicht auf:* Phosphorsäure oder Borsäure. Man versetzt eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Salmiak, schwefelsaurer Magnesia und Ammon. Ein krystallinischer Niederschlag lässt die Phosphorsäure erkennen (§. 142. 7.). Auf Borsäure prüft man nach (76).

β. *Es löst sich nicht auf, die Flüssigkeit erscheint auch nach Zusatz der Essigsäure milchweiss, der Niederschlag ist pulverig:* Oxalsäure. Man überzeugt sich durch Behandlung der ursprünglichen Substanz mit Braunstein und Schwefelsäure (§. 145. 7.).

72 γ. *Er löst sich schwer und meist nicht vollständig auf, die ungelöst bleibenden Flocken sind durchscheinend und flockig:* Kieselsäure oder Fluor. Man verdampft eine Probe der ursprünglichen Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockne und behandelt den Rückstand mit etwas Salzsäure und Wasser. Bleibt ein unlöslicher Rückstand,

---

*) Sollte sich bei Zusatz von Salzsäure ein gallertartiger Niederschlag von Kieselsäurehydrat ausscheiden, so wiederholt man den Versuch, nachdem man die Flüssigkeit stärker verdünnt hat, auch empfiehlt es sich dann, das Ansäuern in einem Acte vorzunehmen, vergl. §. 150. 2.

so ist derselbe Kieselsäure. — Auf Fluor prüft man durch Glasätzung (§. 146. 5.).

Man macht eine neue Probe mit Salpetersäure sauer und setzt alsdann Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu. 73

a. Die Flüssigkeit bleibt klar: sichere Abwesenheit von Chlor, Brom, Jod, Ferro- und Ferridcyan, wahrscheinliche von Cyan (in einfachen Cyanmetallen).

(Von den löslichen Cyanmetallen wird nämlich das Quecksilbercyanid durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt; ob man auf dieses Rücksicht zu nehmen hat, ersieht man aus der gefundenen Base; wie man in demselben das Cyan nachweist, siehe §. 155. 11.)

Man geht zu (76) über.

b. Es entsteht ein Niederschlag.

α. *Ein orangefarbener:* Ferridcyan. Ueberzeugung mit Eisenvitriol (§. 155. Anhang). 74

β. *Ein weisser oder gelblichweisser.* Man behandelt den Niederschlag, wenn die Basis ein Alkali oder eine alkalische Erde war, unmittelbar, wenn sie dagegen eine Erde oder das Oxyd eines Schwermetalles gewesen, nach dem Abfiltriren und Auswaschen, mit überschüssigem Ammon.

aa. Er löst sich nicht: Jod oder Ferrocyan. Im ersteren Falle ist der Niederschlag blassgelb, im zweiten weiss, gelatinös. Man überzeugt sich von der Anwesenheit des Jods durch Stärkemehl und salpetrige Säure (§. 154. 8.), von der des Ferrocyans durch Eisenchlorid (§. 155. Anhang).

bb. Er löst sich: Chlor, Brom oder Cyan. War Cyan zugegen, so riecht die ursprüngliche Substanz meist nach Blausäure, und der Silberniederschlag löst sich etwas schwieriger in Ammon. Ueberzeugung durch Zusatz von Eisenoxyduloxydlösung, Natronlauge und dann von Salzsäure zur ursprünglichen Lösung (§. 155. 6.). — War Brom zugegen, so löst sich der gelblichweisse Silberniederschlag auch etwas schwierig in Ammon. Ueberzeugung durch Zusatz von Chlorwasser zur ursprünglichen Lösung. Bei kleinen Brommengen nimmt man Chloroform oder Schwefelkohlenstoff zu Hülfe (§. 153. 6.). — War Brom und Cyan nicht zugegen, so rührt der Silberniederschlag von Chlor her. Er löst sich in dem Falle leicht in Ammon. Eine Probe der ursprünglichen Substanz liefert, mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt, Chlor (§. 152. 6.). 75

76 6. Zur Bestätigung der Anwesenheit von Borsäure, oder event. zur Auffindung kleinerer Mengen derselben, setzt man zu einer Probe der wässerigen Lösung vorsichtig Salzsäure, bis eben deutlich sauer, taucht ein Streifchen Curcumapapier halb ein und trocknet dasselbe bei 100° C. Erscheint die eingetauchte Hälfte braunroth, so ist Borsäure zugegen. Ueberzeugung durch Flammenfärbung (§. 144. 5. 7. 8. oder 9.).

77 7. Auf Salpetersäure und Chlorsäure wird man in der Regel schon bei der vorläufigen Prüfung hingeführt (5). Man überzeugt sich von der Anwesenheit der ersteren mit Schwefelsäure und Eisenvitriol (§. 159. 6.), von der der letzteren durch Prüfung des festen Salzes mit concentrirter Schwefelsäure (§. 160. 7.).

Einfache Verbindungen.

A. In Wasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 184.

Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit der gefundenen Base in Wasser lösliche Verbindungen bilden (vgl. Anhang IV.) und nimmt bei der folgenden Prüfung hierauf, wie auch auf das Resultat der vorläufigen Untersuchung Rücksicht.

78 Der folgende Gang setzt voraus, dass die organische Säure frei, oder an ein Alkali gebunden vorhanden sei. Ist daher die Base eine andere, so muss sie zuvor abgeschieden werden. Gehört sie der Gruppe II. an, so versetzt man die wässerige Lösung mit kohlensaurem Natron bis zur stark alkalischen Reaction, erhitzt zum Sieden und filtrirt die abgeschiedene kohlensaure alkalische Erde ab, — gehört die Base der Gruppe V. oder VI. an, so geschieht die Abscheidung durch Schwefelwasserstoff, gehört sie zur Gruppe IV. durch Schwefelammonium. Nachdem das Schwefelmetall abfiltrirt und überschüssiges Schwefelammonium durch Ansäuern mit Salzsäure, Erwärmen und Abfiltriren des Schwefels beseitigt ist, geht man zum folgenden Gange (79) über. — Ist die Base Thonerde oder Chromoxyd, so versuche man zunächst eine Ausfällung derselben durch Kochen mit kohlensaurem Natron; gelingt diese nicht, wie es der Fall sein kann, wenn die Säure eine nicht flüchtige ist, so fälle man diese in einer neuen Portion der Lösung mit neutralem essigsaurem Bleioxyd, wasche den Niederschlag aus, vertheile ihn in Wasser, leite Schwefelwasserstoff ein, filtrire das Schwefelblei ab und verfahre mit dem Filtrat nach dem folgenden Gange. — Thonerde lässt sich

s ihren Verbindungen mit nichtflüchtigen organischen Säuren auch rch Wasserglaslösung als kieselsaure Thonerde ausfällen. — Zur ennung von Essigsäure oder Ameisensäure von Basen, welche deren chweisung erschweren, kann man auch das Salz mit verdünnter hwefelsäure destilliren und die Säure im Destillate nachweisen.

.. Man setzt zu einem Theilchen der wässerigen Lösung, wenn sie alkalisch ist, Salzsäure bis zur sauren Reaction. (Entwickelt sich hierbei Kohlensäure, so entfernt man diese durch Erhitzen.) Zu der sauren oder neutralen Flüssigkeit setzt man nun Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann Chlorammonium und eine nicht zu geringe Menge Chlorcalcium. 79

a. Es entsteht kein Niederschlag, auch nicht nach dem Umschütteln und nach längerer Zeit: Abwesenheit der Oxalsäure und Weinsteinsäure. Man geht zu (80) über.

b. Es entsteht ein Niederschlag.

α. *Derselbe entsteht erst nach einiger Zeit und ist krystallinisch:* Weinsteinsäure. Ueberzeugung durch Prüfung des Verhaltens des ausgewaschenen Niederschlages zu Natronlauge oder zu Ammon und salpetersaurem Silberoxyd, oder auch durch Prüfung der wässerigen Lösung mit essigsaurem Kali und Essigsäure (§. 163. 5. 8. und 4.).

β. *Derselbe entsteht sogleich und ist feinpulverig:* Oxalsäure. Ueberzeugung durch Prüfung einer neuen Probe der wässerigen, mit Essigsäure angesäuerten Lösung mit Gypssolution (§. 145. 5.).

2. Die Flüssigkeit von 1. a. erhitzt man zum Kochen, erhält sie darin eine Zeit lang und setzt der kochenden Flüssigkeit noch etwas Ammon zu. 80

a. Sie bleibt klar: keine Citronensäure. Man geht zu (81) über.

b. Sie trübt sich und setzt einen Niederschlag ab: Citronensäure*). Man überzeugt sich, indem man das Bleisalz der Säure darstellt und das Verhalten des ausgewaschenen zu Ammon (worin es leicht löslich sein muss) prüft, besser noch durch Darstellung und mikroskopische Betrachtung des charakteristisch krystallisirenden Barytsalzes (§. 164. 6. u. 5.).

3. Die Flüssigkeit von 2. a. vermischt man mit 2 Vol. Alkohol. 81

a. Sie bleibt klar auch bei längerem Stehen: keine Aepfelsäure, keine Bernsteinsäure. Man geht zu (82) über.

*) Enthält das Ammon Kohlensäure, so kann hier ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk entstehen, was zu beachten. Durch ihr Verhalten zu Salzsäure lassen ch kohlensaurer und citronensaurer Kalk leicht unterscheiden.

b. *Sie wird gefällt:* Aepfelsäure oder *Bernsteinsäure*. Man macht eine Probe der ursprünglichen, eventuell nach (78) vorbereiteten Lösung, im Falle sie es nicht schon ist, durch Ammon oder Salzsäure *ganz* neutral und setzt ein wenig Eisenchloridlösung zu. Entsteht ein bräunlich blassrother Niederschlag, so ist *Bernsteinsäure*, bleibt die Flüssigkeit klar, *Aepfelsäure* zugegen. Zu weiterer Ueberzeugung stelle man das Bleisalz der betreffenden Säure dar und prüfe seine Eigenschaften, vergl. §. 165. 5. u. §. 168. 6.

82 4. Man macht eine Probe der ursprünglichen Lösung, im Falle sie es nicht schon ist, durch Ammon oder Salzsäure *ganz* neutral und setzt Eisenchlorid zu.

a. *Es entsteht ein röthlichgelber voluminöser Niederschlag:* *Benzoësäure*. Ueberzeugung durch Behandeln der trocknen ursprünglichen Substanz mit Salzsäure (§. 169. 2.).

b. *Es entsteht eine intensiv violette Färbung:* *Salicylsäure*.

c. *Es entsteht eine ziemlich intensive tiefrothe Färbung der Flüssigkeit, und beim Kochen scheidet sich ein hellrothbrauner Niederschlag ab:* Essigsäure oder Ameisensäure.

Man erwärmt ein Theilchen des zu untersuchenden festen Salzes oder des durch Abdampfen der Flüssigkeit (wenn sie sauer ist, muss zuvor Natronlauge bis zur Neutralität zugesetzt werden) erhaltenen Rückstandes mit Schwefelsäure und Alkohol (§. 172. 7.). Geruch nach Essigäther gibt *Essigsäure* zu erkennen.

Von der Anwesenheit der *Ameisensäure*, auf welche man schliessen muss, wenn man keine Essigsäure gefunden hat, überzeugt man sich durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Silberoxyd (§. 173. 4. und 6.).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Base *).

§. 185.

83 1. Einen Theil der Lösung in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser verdünnt man mit Wasser**) und prüft sodann zunächst,

*) Bei diesem Gange ist zugleich auf einige Salze der alkalischen Erden Rücksicht genommen, da man geradezu auf dieselben hingeführt wird.

**) Entsteht beim Zusatze des Wassers eine weisse Trübung oder Fällung, so

falls die Lösung eine salpetersaure war, durch Zusatz von Salzsäure auf Silberoxyd, Quecksilberoxydul und grössere Mengen von Bleioxyd (46) bis (49).

War die Lösung durch Salzsäure oder Königswasser bewirkt oder wurde eine salpetersaure Lösung durch Salzsäure nicht gefällt, so versetzt man eine Probe mit Schwefelwasserstoffwasser und prüft auf die Metalle der zweiten Abtheilung der fünften Gruppe, auf die Metalle der sechsten Gruppe und auf Eisenoxyd nach (50) bis (55).

Hat man eine Base der fünften oder sechsten Gruppe oder Eisenoxyd nicht gefunden, so geht man zu (84) über. Hat man ein Metall gefunden, welches verschiedene Oxydationsstufen hat, so ist zu beachten, dass in Lösungen, welche nur durch Vermittelung von Salzsäure bereitet werden, die Oxyde in der Regel in dem Zustande in Lösung übergehen, in welchem sie vorhanden sind, während beim Auflösen in Salpetersäure oder Königswasser niedrigere Oxydationsstufen theilweise oder ganz in höhere überzugehen pflegen. Hat man daher etwa eine Königswasserlösung bereitet und findet man darin Eisenoxyd, Quecksilberoxyd oder Zinnoxyd, so bedarf es einer besonderen Prüfung um festzustellen, in welcher Oxydationsstufe die Metalle ursprünglich vorhanden waren, sofern sich die Sache nicht bereits aus dem Verhalten der Körper zu den Lösungsmitteln selbst mit Gewissheit ergibt. Oefters, z. B. bei Quecksilbersalzen, führt Behandlung mit Kalioder Natronlauge sofort zur Entscheidung, indem diese aus Quecksilberoxydsalzen gelbes Oxyd, aus Quecksilberchlorür etc. schwarzes Oxydul abscheiden, während die Säuren an das Alkali treten und im Filtrate leicht nachzuweisen sind.

2. Man versetzt eine Probe der sauren Lösung mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann, gleichgültig ob durch Ammon ein Niederschlag entstand oder nicht, mit etwas Schwefelammonium und erwärmt gelinde. 84

a. Es ist weder durch Ammon noch auch nach Zusatz von Schwefelammonium ein Niederschlag entstanden. Abwesenheit von Metalloxyden der dritten *) und vierten Gruppe, wie auch von grösseren Mengen der in (85) zu nennenden Salze der alkalischen Erden **). Man sättigt

---

ıtet dieselbe auf Antimon, Wismuth (möglichenfalls auch auf Zinn), vgl. §. 121. 9. d §. 131. 4. Man erwärmt mit Salzsäure, bis die Lösung wieder klar geworden, d geht alsdann zu (50) über.

*) Dass dieser Schluss in Betreff der Thonerde und des Chromoxydes nur beıgt sicher ist, ergibt sich aus der Anmerkung **) auf S. 339.

**) Sind kleinere Mengen eines dieser Salze, z. B. von borsaurem Kalk, in sehr l Salzsäure gelöst, so bleiben dieselben durch Vermittelung des beim Neutralisiren : Säure mit Ammon entstehenden Salmiaks gelöst.

eine Probe der sauren Lösung mit Ammon und verfährt zur Prüfung auf alkalische Erden nach (62) bis (65).

b. Es ist ein Niederschlag entstanden.

α. Ein schwarzer, deutet auf Eisenoxydul, Nickel oder Kobalt. Unterscheidung wie in (57).

β. Ein *fleischrother:* Manganoxydul. Ueberzeugung wie in (58) aa.

γ. Ein *bläulichgrüner*, deutet auf Chromoxyd, vielleicht auch phosphorsaures Chromoxyd. Ueberzeugung in Betreff des Chroms wie in (58) bb. Ob das Chromoxyd an Phosphorsäure gebunden, erfährt man durch Prüfung der mit Salpetersäure bis fast zur Trockne eingedampften ursprünglichen salzsauren Lösung mit molybdänsaurem Ammon (§. 142. 10.).

85 δ. Ein *weisser*. Ein solcher kann Schwefelzink sein. Entstand er schon durch Ammon allein, so kann er auch von Thonerdehydrat oder Kieselsäurehydrat herrühren, aber auch von phosphorsauren, borsauren, oxalsauren, kieselsauren alkalischen Erden oder von Fluorverbindungen ihrer Metalle sowie von phosphorsaurer Thonerde, da diese alle in Wasser unlöslich, in Salzsäure aber löslich sind und sich somit beim Abstumpfen derselben (da sie auch in Salmiaksolution wenig löslich sind) ausscheiden. Sind organische Substanzen zugegen, so kann ein durch Ammon entstandener Niederschlag auch von Verbindungen mancher alkalischer Erden mit Weinsteinsäure oder Citronensäure herrühren.

Zur Unterscheidung, welcher von diesen Körpern vorhanden, verfährt man also:

86 aa. Man erinnert sich, ob die vorläufige Prüfung auf Kieselsäure hat schliessen lassen (20). Ist dies der Fall, so verdampft man eine Probe der salzsauren Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und fügt Wasser zu. Ist Kieselsäure vorhanden, so bleibt sie ungelöst. In der Lösung bestimmt man die Base nach (56), beziehungsweise (62).

bb. Man setzt zu einer Probe der ursprünglichen salzsauren Lösung Kali- oder Natronlauge bis zu alkalischer Reaction, dann noch weitere, um zu erfahren, ob sich ein entstandener Niederschlag im Ueberschuss der Aetzlauge wieder löst.

87 *αα. Es entsteht kein bleibender Niederschlag.* Man theilt die klare alkalische Flüssigkeit in zwei Theile und setzt zur

einen Hälfte Chlorammonium, zur anderen etwas Schwefelwasserstoffwasser. Ein auch nach Zusatz von mehr Salmiak unlöslich bleibender Niederschlag durch jenes zeigt Thonerde, ein Niederschlag durch eine geringe Menge Schwefelwasserstoffwasser aber Zink an. Ob die Thonerde als phosphorsaure Thonerde vorhanden war, findet man wie bei (84) b. γ.

ββ. *Es entsteht ein bleibender Niederschlag:* Anwesenheit eines alkalisch erdigen Salzes. Man prüft nun:

1. Auf Phosphorsäure und die damit verbundene alkalische Erde, indem man zu einer Probe der salzsauren Lösung Ammon setzt, bis ein Niederschlag entsteht, dann sofort tropfenweise Essigsäure, bis er sich eben wieder gelöst hat, endlich essigsaures Natron und einen Tropfen Eisenchlorid. Entsteht ein weisser flockiger Niederschlag, so ist Phosphorsäure zugegen. Man fügt jetzt etwas mehr Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit deutlich roth geworden, kocht, filtrirt siedend und erkennt in dem nun phosphorsäurefreien Filtrate, nach Ausfällung etwa gelösten Eisens durch Ammon, die mit der Phosphorsäure verbunden gewesene alkalische Erde nach (62). 88

2. Auf Oxalsäure, indem man zu einer Probe der salzsauren Lösung erst Ammon setzt, bis der grösste Theil der freien Säure abgestumpft ist, dann zu der noch klaren Lösung Chlorcalcium und essigsaures Natron, oder, indem man eine Probe der ursprünglichen Substanz auf einem Uhrglase mit einigen Tropfen Wasser und etwas kohlensäurefreiem Braunstein anrührt und ein wenig concentrirte Schwefelsäure hinzubringt (§. 145. 7.). Weisser Niederschlag bei ersterer Prüfungsart, Aufbrausen bei letzterer lässt Oxalsäure erkennen. Die Base findet man, indem man eine neue Probe glüht, den Rückstand in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung wie die in (63) erhaltene salzsaure Lösung behandelt.

3. Borsäure entdeckt man in der schwach salzsauren Lösung mit Curcumapapier (§. 144. 6.), die damit verbundene Base, indem man eine Probe der ursprünglichen Substanz mit Wasser und kohlensaurem Natron kocht, filtrirt, auswäscht, das entstandene kohlensaure Salz in möglichst wenig verdünnter Salzsäure löst und die Lösung wie die in (63) erhaltene behandelt. 89

4. Auf Fluor prüft man, indem man ein Theilchen der ursprünglichen Substanz oder des in der salzsauren Lösung durch Ammon entstandenen Niederschlages mit Schwefelsäure erhitzt (§. 146. 5.). Nach Entfernung des Fluors untersucht man, welche alkalische Erde, jetzt an Schwefelsäure gebunden, im Rückstande ist, indem man denselben mit Salzsäure behandelt und die Lösung nach (62)

auf Kalk und event. nach (64) auf Magnesia prüft. Findet man beide nicht, so untersucht man den in Salzsäure unlöslichen Rückstand nach §. 188 auf Baryt und Strontian.

5. Auf Weinsteinsäure oder Citronensäure (welche nur vorhanden sein können, wenn die Substanz beim Glühen im Glasröhrchen verkohlte) und die damit verbundene Base prüft man, indem man die ursprüngliche Substanz mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kocht und filtrirt. Man erhält so die alkalische Erde als kohlensaures Salz auf dem Filter, die Säure aber als Natronsalz in Lösung. Den Niederschlag untersucht man dann nach (63), die Lösung aber nach (79).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper. Auffindung der Säure.

I. Einer anorganischen.

§. 186.

90 1. Chlorsäure kann nicht zugegen sein, denn die chlorsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich; Salpetersäure, welche in Form eines basischen Salzes vorhanden sein kann, muss sich bereits beim Glühen in der Glasröhre zu erkennen gegeben haben, ebenso Cyan (8). Wegen der in Wasser unlöslichen Cyanverbindungen siehe §. 204. — Auf Kieselsäure wurde man beim Prüfen mit Phosphorsalz aufmerksam. Man überzeugt sich durch Abdampfen der salzsauren Lösung zur Trockne und Behandeln des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser.

91 2. Die arsenige und Arsensäure*), die Kohlensäure, die Chromsäure, sowie Schwefel in Form von Schwefelmetallen hat man schon bei der vorläufigen Untersuchung, bei der Lösung oder bei der Prüfung auf Basen gefunden, und zwar wurde man auf die Chromsäure durch die gelbe oder rothe Farbe der Verbindung, durch die Chlorentwickelung beim Kochen mit Salzsäure und durch die nachherige Auffindung von Chrom-

*) Die Unterscheidung der arsenigen und Arsensäure gelingt in Verbindungen, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in Salzsäure lösen, am besten durch Schwefelwasserstoff (§. 134. 11.).

oxyd in der Lösung hingewiesen. Ueberzeugung durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron (§. 138. 10.).

3. Man kocht eine Probe der Substanz mit Salpetersäure. 92
   a. Entwickelt sich dabei Stickoxydgas und scheidet sich Schwefel ab, so wird dadurch die Anwesenheit eines Schwefelmetalls bestätigt.
   b. Entwickeln sich violette Dämpfe, so ist die Verbindung ein Jodmetall*).
   c. Entwickeln sich rothbraune, chlorartig riechende Dämpfe, so lässt dies auf ein Brommetall*) schliessen. In diesem Falle färben die Dämpfe Stärkemehl gelb (§. 153. 8.).
4. Zu einem Theilchen der salpetersauren Lösung, welche man, im 93
   Falle bei der Behandlung mit Salpetersäure ein darin unlöslicher Rückstand geblieben ist, zuvor filtrirt, setzt man, nach Verdünnung mit Wasser, salpetersaures Silberoxyd; weisser Niederschlag, nach dem Auswaschen in Ammon löslich, beim Erhitzen ohne Zersetzung schmelzend: Chlor*).
5. Man kocht eine Probe mit Salzsäure, filtrirt, wenn nöthig, und 94
   setzt, nach Verdünnung mit Wasser, Chlorbaryum zu; entsteht ein weisser, auch bei Zusatz von viel Wasser nicht verschwindender Niederschlag, so ist die Säure Schwefelsäure.
6. Auf Borsäure prüft man nach §. 144. 6. oder 8. 95
7. War von allen bisher genannten Säuren keine zugegen, so hat man Grund auf die Gegenwart von Phosphorsäure, von Oxalsäure oder von Fluor, oder auch auf die Abwesenheit einer Säure zu schliessen. — Auf die Gegenwart von Oxalsäure wird man meistens schon bei der vorläufigen Prüfung aufmerksam (8). Da man Phosphorsäure bereits gefunden hat, wenn sie mit einer alkalischen Erde, Thonerde oder Chromoxyd, — Fluor, wenn es mit dem Metalle einer alkalischen Erde und Oxalsäure, wenn sie mit Baryt, Strontian oder Kalk verbunden gewesen (84) bis (90), so hat man jetzt nur nöthig, auf dieselben zu prüfen, wenn eine andere Base gefunden worden ist. Man schlägt zu dem Ende die Base, wenn sie der Gruppe V. oder VI. angehört, mit Schwefelwasserstoff, wenn es eine der Gruppe IV. ist, mit Schwefelammonium nieder und filtrirt. Wurde mit Schwefelammonium ausgefällt, so fügt man zum Filtrate Salzsäure bis sauer, vertreibt im einen wie im anderen Falle den Schwefelwasserstoff durch Kochen und filtrirt wenn nöthig. — Von dieser Lösung prüft man

*) Zuweilen, namentlich in Quecksilber-Jodür, -Bromür und -Chlorür, findet man e Halogene bequemer, wenn man die Substanz mit Kali- oder Natronlauge kocht, trirt und das Filtrat nach (73) prüft.

alsdann eine Probe nach (70) bis (73) auf Phosphorsäure, Oxalsäure und Fluor. — War die Base Thonerde, Chromoxyd oder Magnesia, so prüft man auf Oxalsäure mit Braunstein und Schwefelsäure (§. 145. 7.), auf Fluor mit Schwefelsäure (§. 146. 5.).

Einfache Verbindungen.

B. In Wasser unlösliche oder schwer lösliche, in Säuren lösliche Körper. Auffindung der Säure.

II. Einer organischen.

§. 187.

96 1. Ameisensäure kann nicht zugegen sein, da deren Salze alle in Wasser löslich sind.

2. Essigsäure wird schon bei der vorläufigen Prüfung an der Acetonentwickelung leicht erkannt. Ueberzeugung durch Schwefelsäure und Weingeist (§. 172. 7.).

3. Benzoësäure wie Salicylsäure erkennt man in der Regel schon daran, dass sie sich beim Auflösen der Substanz in Salzsäure oder beim Erkalten der salzsauren Lösung ausscheiden. Ueberzeugung durch Lösen des abfiltrirten und mit kleinen Wassermengen ausgewaschenen Niederschlages in Wasser und etwas Ammoniak und Prüfen der neutralen Lösung mit Eisenchlorid (§. 169. 3. u. §. 170. 3.).

97 4. Man kocht eine Probe mit überschüssiger Lösung von kohlensaurem Natron längere Zeit und filtrirt heiss ab. Man hat jetzt in den meisten Fällen die organische Säure als Natronsalz in Lösung. Man säuert letztere mit Salzsäure schwach an, vertreibt die Kohlensäure durch Erwärmen und prüft diese Flüssigkeit wie oben §. 184 angegeben. Bei Basen der Gruppe IV. wie auch bei Anwesenheit von Bleioxyd gelingt diese Abscheidung nicht vollständig. In solchen Ausnahmefällen setze man, nach dem Kochen mit kohlensaurem Natron, dem Filtrate Schwefelammonium zu, bis das Metalloxyd ausgefällt ist, filtrire und verfahre wie eben angegeben.

Einfache Verbindungen.

). In Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Auffindung der Base und der Säure.

§. 188.

Unter dieser Rubrik betrachten wir hier schwefelsauren Baryt, 98
ıchwefelsauren Strontian, schwefelsauren Kalk, Fluor-ıalcium, Kieselsäure, stark geglühte oder natürlich vorkommende Thonerde, schwefelsaures Bleioxyd, Verbindungen des Bleies nit Chlor und Brom, des Silbers mit Chlor, Brom, Jod und ̓yan, geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd, geglühtes ̓hromoxyd und endlich Schwefel und Kohle, als diejenigen Körer, welche von den hierher gehörigen allein häufiger vorkommen. insichtlich einfacher Silicate verweise ich auf §. 205, hinsichtlich der erro- oder Ferridcyanmetalle auf §. 204. Ob auf solche Rücksicht zu ehmen, lehrt die einleitende Prüfung.

Schwefelsaurer Kalk und Chlorblei sind in Wasser nicht unlöslich, hwefelsaures Bleioxyd kann in Salzsäure aufgelöst werden. Diese erbindungen werden jedoch, da sie so schwer löslich sind, dass man lten eine vollständige Lösung bekommt, hier nochmals mit abgehanlt, damit dieselben, im Falle sie bei der Untersuchung der wässerigen er sauren Lösung übersehen worden, hier gefunden werden.

1. Freier Schwefel muss bei der vorläufigen Prüfung bereits erkannt worden sein.
2. Kohle ist in der Regel schwarz, in Königswasser unlöslich, auf Platinblech, welches man von unten mit dem Löthrohr erhitzt, verbrennlich*), liefert, mit Salpeter verpufft, kohlensaures Kali.
3. Chromoxyd ist grün oder schwarzgrün und muss sich schon bei der Prüfung mit der Phosphorsalzperle in (18) zu erkennen gegeben haben.
4. Man übergiesst eine geringe Menge der Substanz mit Schwefelammonium. 99
   a. Sie wird schwarz: deutet auf die Anwesenheit eines Blei- oder Silbersalzes.

*) Graphit verbrennt nur bei starkem Erhitzen im Sauerstoffstrome vollständig.

α. *Sie schmolz im Röhrchen* ohne Zersetzung (3): Chlor-, Brom-Blei, — Chlor-, Brom-, Jod-Silber. Man schmelzt 1 Thl. der Verbindung mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali in einem kleinen Porzellantiegel, lässt erkalten, kocht den Rückstand mit Wasser aus und prüft das Filtrat auf Chlor, Brom und Jod nach (73), den Rückstand aber, welcher entweder metallisches Silber oder Bleioxyd ist, löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung nach (46).

β. *Sie entwickelte, in der Glasröhre geglüht, Cyan und hinterliess metallisches Silber:* Cyansilber.

γ. *Sie veränderte sich, in der Glasröhre geglüht, nicht:* schwefelsaures Bleioxyd. Man kocht eine Probe mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft es mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, — den ausgewaschenen Rückstand löst man in Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelwasserstoff und mit Schwefelsäure auf Blei.

100 b. Sie bleibt weiss: Abwesenheit eines Blei- oder Silbersalzes.

α. Man prüft eine Probe auf Zinnoxyd mit Hülfe der durch Kupferoxyd schwach bläulich gefärbten Boraxperle (§. 129. 12.). Tritt rothbraune bis rubinrothe Färbung der Perle ein, so überzeugt man sich weiter von der Anwesenheit des Zinnoxydes durch Reduction einer Probe mit Soda und Cyankalium (§. 129. 11.).

β. Man reibt eine kleine Probe mit feinem Quarzpulver innig zusammen, befeuchtet das Gemenge in einem Tiegelchen mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure und erwärmt auf einer Eisenplatte oder einem kleinen Sandbade gelinde. (Directes Erhitzen mit der Lampe führt leicht zu falschem Schlusse.)

aa. *Es entwickeln sich weisse, Lackmus röthende, einen darüber gehaltenen Tropfen wässerigen Ammoniaks trübende Nebel:* deutet auf Fluorcalcium. Man zersetzt eine fein zerriebene Probe mit Schwefelsäure im Platintiegel und bestätigt die Anwesenheit des Fluors durch die Glasätzung (§. 146. 5.), den Rückstand kocht man mit Salzsäure, filtrirt und erkennt in der Lösung, nach Neutralisation mit Ammon, durch oxalsaures Ammon den Kalk.

bb. *Es entwickeln sich keine Lackmus röthende und einen darüber gehaltenen Tropfen wässerigen Ammoniaks trübende Nebel.* Man mengt eine kleine Probe der sehr fein zerriebenen Substanz mit der vierfachen Quantität reinen kohlensauren Natronkalis und schmelzt im Platintiegel (auch wohl auf dem Platinblech). Die geschmolzene Masse

kocht man mit Wasser, filtrirt, sofern ein Rückstand bleibt, und wäscht denselben aus. — Von dem Filtrat prüft man alsdann, nachdem man mit Salzsäure angesäuert hat, eine Probe auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum, und, falls man diese nicht findet, eine andere auf Kieselsäure durch Abdampfen der mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit (§. 150. 2.). Ist auch solche nicht zugegen, so prüft man die erhaltene salzsaure Lösung des Abdampfungsrückstandes mit Ammon auf Thonerde.

War reine Kieselsäure zugegen, so muss sich die mit kohlensaurem Natronkali geschmolzene Masse in Wasser klar gelöst haben, enthielt jene aber kieselsaure Salze beigemengt, so blieben deren Basen unlöslich zurück und können weiter untersucht werden. — Bei Anwesenheit von Thonerde kann man nur dann erwarten eine vollständige Lösung der Schmelze in Wasser zu erhalten, wenn man viel kohlensaures Natron und hohe Temperatur angewandt hat.

Wurde Schwefelsäure gefunden, so findet sich auf dem Filter die damit verbunden gewesene alkalische Erde als kohlensaures Salz. Man löst sie nach dem Auswaschen in verdünnter Salzsäure, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Wasser und prüft nach (63) auf Baryt, Strontian und Kalk.

Zusammengesetzte Verbindungen *).

A. In Wasser lösliche und in Wasser unlösliche, aber in [Sal]zsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Basen **).

§. 189 ***).

(Behandlung mit Salzsäure: Entdeckung des Silbers, Quecksilberoxyduls, [Bleies].)

Der systematische Weg zur Auffindung der Basen ist im Wesent- 101
[lich]en der nämliche, sei es, dass sich die Körper in Wasser, sei es, dass

*) Dieser Ausdruck wird hier und in der Folge für Verbindungen gebraucht, in [wel]chen sämmtliche häufiger vorkommende Basen, Säuren, Metalle und Metalloide [vorh]anden sein können.

**) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte, mit welcher man sich [vor] Allem bekannt machen muss. — Bei dem Gange ist zugleich auf die Säuren [des] Arsens und diejenigen Salze der Basen der zweiten und dritten Gruppe Rück[sich]t genommen, welche sich in Salzsäure lösen und bei Neutralisation der Säure [dur]ch Ammon unverändert ausgeschieden werden.

***) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

sie sich nur in Säuren lösten. Wo in Folge der verschiedenen Natur der ursprünglichen Lösung Unterscheidung einzelner Wege nothwendig wird, soll dies deutlich angegeben werden.

I. Man hat eine rein wässerige Lösung.

102 Man versetzt den zur Aufsuchung der Basen bestimmten Theil mit etwas Salzsäure.

1. Die Lösung reagirte vorher sauer oder war neutral.

a. Es entsteht kein Niederschlag: zeigt die Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man geht zu §. 190 über.

b. Es entsteht ein Niederschlag: Man setzt tropfenweise mehr Salzsäure zu, bis die Menge des Niederschlages nicht mehr zunimmt, fügt alsdann noch 6 bis 8 Tropfen Salzsäure weiter hinzu, schüttelt um und filtrirt.

(Der durch Salzsäure anfangs entstandene Niederschlag kann sein: Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei, ein basisches Antimonsalz, basisches Chlorwismuth, Metazinnchlorid, möglicher Weise auch Benzoësäure und Salicylsäure. Von diesen kann man, wenn genau in der angegebenen Weise verfahren wurde, nur die drei ersten [etwa auch das sehr selten vorkommende Metazinnchlorid, ferner Benzoësäure und Salicylsäure, welche jedoch **hier** nicht berücksichtigt werden] auf dem Filter haben, indem das basische Antimonsalz und das basische Chlorwismuth durch die überschüssig zugesetzte Salzsäure wieder gelöst wurden.)

103 Der auf dem Filter befindliche Niederschlag wird zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen, und das Filtrat sammt den Waschwassern nach §. 190 weiter untersucht.

(Entsteht bei der Vereinigung des ablaufenden Waschwassers mit dem sauren Filtrat eine Trübung [auf Antimon- oder Wismuthverbindungen, auch möglicher Weise auf Chlorblei oder Metazinnchlorid hindeutend], so verfährt man nichtsdestoweniger ohne Abänderung des weiteren Verfahrens nach §. 190.)

Mit dem auf dem Filter befindlichen Niederschlage verfährt man weiter in folgender Weise:

α. Man übergiesst ihn auf dem Filter zum dritten Male und zwar mit heissem Wasser und prüft das Filtrat mit Schwefelwasserstoff sowie mit Schwefelsäure auf **Blei**. (Wenn man keine Niederschläge bekommt, wird dadurch nur angezeigt, dass in dem durch Salzsäure

erhaltenen Niederschlage kein Blei ist, nicht aber, dass überhaupt keins vorhanden, da ja verdünnte Bleilösungen durch Salzsäure nicht gefällt werden.) Enthielt der durch Salzsäure erhaltene Niederschlag Chlorblei, so behandelt man denselben noch mehrmals mit siedendem Wasser, um das Chlorblei möglichst zu lösen.

β. Ist auf dem Filter ein Niederschlag geblieben, so übergiesst man denselben mit Ammon. Wird er schwarz oder grau, so ist Quecksilberoxydul zugegen.

γ. Zu der bei β ablaufenden ammonhaltigen Flüssigkeit setzt man Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag oder — bei geringen Mengen — ein Opalisiren der Flüssigkeit, so ist Silber zugegen. (Im Falle noch Chlorblei im Niederschlage war, erscheint die ammonhaltige Lösung meist trübe von sich ausscheidendem basischen Bleisalz. Dies hat auf die Silberprüfung keinen Einfluss, da sich beim Zusatze der Salpetersäure das basische Bleisalz löst.)

2. Die wässerige Lösung reagirte alkalisch. 104

a. Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure bis zur stark sauren Reaction keine Gasentwickelung und kein Niederschlag, oder der entstandene löst sich beim Zusatz von mehr Säure wieder auf. Man geht zu §. 190 über.

b. Es entsteht durch den Zusatz der Salzsäure ein Niederschlag, der sich im Ueberschusse derselben auch beim Kochen nicht löst.

α. *Es entwickelt sich dabei weder Schwefelwasserstoff noch Blausäure.* Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und verfährt mit dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrate nach §. 190. 105

aa. Der Niederschlag ist weiss. Er kann alsdann ein in Wasser und Salzsäure schwer- oder unlösliches Blei- oder Silbersalz (Chlorblei, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorsilber u. s. w.) oder auch Kieselsäurehydrat sein. Man prüft ihn auf die Basen und Säuren der angeführten Verbindungen nach §. 203 mit Berücksichtigung dessen, dass sich etwa gefundenes Chlorblei oder Chlorsilber erst bei dem Verfahren selbst gebildet haben kann.

bb. Der Niederschlag ist gelb oder orange; er kann alsdann Schwefelarsen, wenn er nicht lange

oder nur mit verdünnter Salzsäure gekocht wurde, auch Schwefelantimon oder Zinnsulfid sein, welche aufgelöst waren in Ammon, Kali, Natron, phosphorsaurem Natron oder einer anderen alkalischen Flüssigkeit, mit Ausnahme alkalischer Schwefel- und Cyanmetalle. Man behandelt den Niederschlag, welcher auch Kieselsäurehydrat enthalten kann, nach (40).

β. *Es entwickelt sich dabei Schwefelwasserstoff, aber keine Blausäure* *).

106 aa. Der Niederschlag ist ein rein weisser von ausgeschiedenem Schwefel. Alsdann ist in der Regel ein höher geschwefeltes alkalisches Schwefelmetall vorhanden. Die Anwesenheit eines solchen gibt sich auch dadurch zu erkennen, dass die alkalische Lösung gelb oder braungelb erscheint, und dass sich beim Säurezusatz neben dem Geruche nach Schwefelwasserstoff ein solcher nach Wasserstoffschwefel erkennen lässt. Man kocht, filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 194, mit dem Niederschlage nach §. 203.

bb. Der Niederschlag ist gefärbt. In dem Falle kann man auf ein metallisches Sulfosalz, d. h. auf die Verbindung einer alkalischen Sulfobase mit einer metallischen Sulfosäure schliessen. Der Niederschlag wird also Schwefelgold, Schwefelplatin, Schwefelzinn, Schwefelantimon oder Schwefelarsen sein. Er könnte jedoch auch aus Quecksilbersulfid, sowie aus Schwefelkupfer oder Schwefelnickel bestehen, oder solche enthalten (da ersteres sich in Schwefelkalium leicht, in Schwefelammonium spurenweise löst, letztere in Schwefelammonium ein wenig löslich sind). Man filtrirt ab, verfährt mit dem Filtrate nach §. 194, mit dem Niederschlage nach (40).

107 γ. *Es entwickelt sich dabei Blausäure mit oder ohne Schwefelwasserstoff.* Alsdann ist ein alkalisches Cyanmetall und bei gleichzeitiger Schwefelwasserstoffentwickelung auch ein alkalisches Schwefelmetall zugegen. In diesem Falle kann der Niederschlag ausser den in α und β genannten Verbindungen noch viele andere enthalten (z. B. Cyan-

*) Sollte der Geruch des sich unter den angegebenen Umständen entwickelnden Gases über die Abwesenheit oder Gegenwart der Blausäure im Zweifel lassen, so braucht man nur einem anderen Pröbchen der Flüssigkeit vor dem Zusatz der Salzsäure etwas chromsaures Kali zuzufügen.

nickel, Cyansilber u. s. w.). Man kocht unter Zusatz von mehr Salzsäure, auch wohl von Salpetersäure, bis alle Blausäure verjagt ist, und verfährt mit der erhaltenen Lösung oder der von einem etwa gebliebenen Rückstande (welcher nach §. 203, beziehungsweise nach §. 204 zu untersuchen wäre) abfiltrirten Flüssigkeit nach §. 190.

c. Es entsteht durch den Zusatz von Salzsäure kein bleibender Niederschlag, aber eine Gasentwickelung. 108

α. *Das entweichende Gas riecht nach Schwefelwasserstoff:* dies deutet auf ein Einfach-Schwefelalkalimetall oder auch auf ein Sulfhydrat mit alkalischer oder alkalisch-erdiger Basis. Man verfährt nach §. 194.

β. *Das entweichende Gas hat den kaum bemerkbaren Geruch der Kohlensäure*, so ist es Kohlensäure, die an ein Alkali gebunden war. Man geht zu §. 190 über.

γ. *Das entweichende Gas riecht nach Cyanwasserstoff* (gleichgültig ob ausserdem Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure sich entwickelt oder nicht): deutet auf ein alkalisches Cyanmetall. Man kocht, bis alle Blausäure verjagt ist, und geht zu §. 190 über.

II. Man hat eine salzsaure oder eine Königswasserlösung.

Man verfährt mit derselben nach §. 190.

III. Man hat eine salpetersaure Lösung.

Man verdünnt eine Probe mit Wasser, fügt, wenn hierdurch Trübung oder Niederschlag entstehen sollte (auf Wismuth deutend), Salpetersäure hinzu, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, dann Salzsäure. 109

1. Es entsteht hierdurch kein Niederschlag: Abwesenheit von Silber und Quecksilberoxydul. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 190.
2. Es entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man verfährt mit einem grösseren Theile der salpetersauren Lösung wie mit der Probe, filtrirt den nach (103) zu untersuchenden Niederschlag ab und untersucht das Filtrat nach §. 190.

§. 190*).

(Behandlung mit Schwefelwasserstoff**), Fällung der Metalloxyde der Gruppen V., zweite Abtheil. und VI.)

Zu einem *kleinen Theile* der sauren, klaren Lösung setzt man Schwefelwasserstoffwasser, bis der Geruch nach dem Umschütteln deutlich hervortritt, und erwärmt gelinde.

110 1. **Es entsteht kein Niederschlag**, auch nicht nach einiger Zeit. Man geht zu §. 194 über, denn Blei, Wismuth, Cadmium, Kupfer, Quecksilber, Gold, Platin, Antimon, Zinn und Arsenik***) sind nicht zugegen †); ausserdem wird auch die Abwesenheit des Eisenoxyds, der Chromsäure und Ferridcyanwasserstoffsäure dadurch angedeutet.

2. **Es entsteht ein Niederschlag:**

111 a. *Er ist rein weiss*, dünn, feinpulverig, und verschwindet nicht durch Zusatz von Salzsäure. Er ist ausgeschiedener Schwefel und lässt Eisenoxyd vermuthen ††). Alle übrigen in (110) genannten Metalle können nicht zugegen sein. Man verfährt mit der Hauptlösung nach §. 194.

Hat Schwefelausscheidung, ursprüngliche Farbe der Lösung und Veränderung derselben beim Einwirken des Schwefelwasserstoffs auf Chromsäure schliessen lassen, so reducirt man diese erst durch Zusatz von wässeriger schwefliger Säure oder — wenn hierdurch ein Niederschlag entstehen sollte — durch Erhitzen mit Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol zu Chromoxyd, vergl. §. 138. 5.

---

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

**) In Betreff anderer analytischer Gänge, bei welchen der Schwefelwasserstoff vermieden und durch unterschwefligsaures Ammon oder Natron ersetzt wird, vergl. C. Himly, Ann. d. Chem. u. Pharm. 43. 150. — H. Vohl, daselbst 96. 237 und A. Orlowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 22. 357.

***) Um von der Abwesenheit der Arsensäure vollkommen überzeugt zu sein, muss man die Probe längere Zeit unter gelinder Erhitzung (bei etwa 70° C.) stehen lassen, oder vor dem Zusatze des Schwefelwasserstoffs mit schwefliger Säure erhitzen (vergl. §. 133. 3.). Ob man dazu Grund hat, lehrt meist schon die einleitende Prüfung.

†) Wenn die Lösung sehr viel freie Säure enthält, so erhält man oft die Niederschläge erst nach dem Zusatze von relativ viel Schwefelwasserstoffwasser.

††) Bei Gegenwart von schwefliger Säure, Jodsäure, Bromsäure und salpetriger Säure, welche wir nicht in den analytischen Gang aufgenommen haben, wie auch bei der der Chromsäure, Chlorsäure, des freien Chlors und, bei fortgesetztem Erwärmen, auch der Ferridcyanwasserstoffsäure wird gleichfalls Schwefel ausgeschieden. Bei Gegenwart von Chromsäure geht die Farbe der Lösung aus Rothgelb in Grün über, bei Anwesenheit von Ferridcyanwasserstoffsäure nimmt die Lösung eine blaue Farbe an, so dass darin der ausgeschiedene Schwefel das Aussehen eines bläulichen Niederschlages zeigt.

b. *Er ist gefärbt.*

Man setzt alsdann zum grösseren Theile der sauren oder angesäuerten Lösung, am besten in einer kleinen Kochflasche, Schwefelwasserstoffwasser im Ueberschuss, das heisst, bis die Lösung nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, und der Niederschlag sich durch weiteren Zusatz nicht vermehrt, — erhitzt gelinde, schüttelt einige Zeit sehr stark, filtrirt ab, bewahrt das Filtrat (welches die vorhandenen Oxyde der Gruppen I. bis IV. enthält) zur weiteren Untersuchung nach §. 194 auf, den Niederschlag aber (der die Schwefelverbindungen der vorhandenen Metalle der Gruppen V. und VI. enthält*) wäscht man sorgfältig (vergl. S. 13) aus. 112

In vielen Fällen, ganz besonders aber wenn man Grund hat Arsenik zu vermuthen, ist es zweckmässiger, Schwefelwasserstoffgas durch die mit Wasser verdünnte Lösung streichen zu lassen. Hat man Grund auf die Anwesenheit von Arsensäure zu schliessen, so erhitzt man die Flüssigkeit während der Behandlung mit Schwefelwasserstoff auf etwa 70^0 C.

Ist der Niederschlag gelb, so ist sein Hauptbestandtheil Schwefelarsen, Zinnsulfid oder Schwefelcadmium; ist er orangefarben, so wird dadurch Schwefelantimon angedeutet; ist er braun oder schwarz, so muss wenigstens eins der folgenden Oxyde zugegen sein: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul. Da aber auch in einem gelben Niederschlage kleine Antheile eines orangefarbenen, braunen, ja selbst schwarzen Niederschlages enthalten sein können, ohne dass man es dem Niederschlage seiner Farbe nach mit Bestimmtheit ansehen kann, so geht man stets am sichersten, wenn man bei der Untersuchung jedes durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlages alle in (110) genannten Metalle voraussetzt und demgemäss so verfährt, wie es der folgende Paragraph vorschreibt. 113

§. 191 **).

(Behandlung des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelammonium, Trennung der Gruppe V., zweite Abtheil. von der Gruppe VI.)

Man bringt ein kleines Theilchen des durch Schwefelwasserstoff in der angesäuerten Lösung entstandenen, vollkommen ausgewaschenen Niederschlages in ein Proberöhr- 114

*) Ausnahmsweise kann der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung enthaltene Niederschlag auch Zink und Eisen enthalten, z. B. Zink, wenn essigsaure Alkalien zugegen sind, Eisen, wenn die Lösung Zinnchlorid und nur wenig freie Salzsäure enthält (L. Storch).

**) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

chen*), setzt ein wenig Wasser und zehn bis zwanzig Tropfen hellgelbes (nicht aber dunkelgelbes) Schwefelammonium, beziehungsweise Schwefelnatrium**), zu und erwärmt eine kurze Zeit lang gelinde.

115 1. Der Niederschlag löst sich in Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) ganz auf: Abwesenheit der Metalle der Gruppe V. (Cadmium, Blei, Wismuth, Kupfer, Quecksilber). Man verfährt mit dem Reste des Niederschlages (von welchem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte) nach §. 192. (War der Schwefelwasserstoffniederschlag so gering, dass man seine ganze Menge zur Behandlung mit Schwefelammonium verwenden musste, so schlägt man die Schwefelammoniumlösung durch Zusatz von Salzsäure nieder, filtrirt und verfährt mit dem so wieder erhaltenen Niederschlage, nachdem er ausgewaschen ist, nach §. 192.)

116 2. Er löst sich nicht oder nicht vollständig, auch nicht beim Erhitzen mit mehr gelblichem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium): Anwesenheit von Metallen der Gruppe V. Man verdünnt mit 4 bis 5 Thln. Wasser, filtrirt die Flüssigkeit ab und versetzt das Filtrat mit Salzsäure im geringen Ueberschusse.

a. Es entsteht bloss eine rein weisse Trübung von ausgeschiedenem Schwefel: Abwesenheit der Metalle der Gruppe VI. (Gold, Platin, Zinn, Antimon, Arsen***). Man verfährt mit dem Reste des Niederschlages (von dem man ein Theilchen mit Schwefelammonium digerirt hatte), oder event.

---

*) Ist der Niederschlag einigermaassen bedeutend so kann dies mittelst eines kleinen Spatels von Platin, Glas oder Horn leicht geschehen, ist er dagegen sehr gering, so stösst man die Spitze des Filters durch, spritzt den Niederschlag mit der Spritzflasche in das untergestellte Proberöhrchen und giesst, sobald sich derselbe abgesetzt hat, das überstehende Wasser ab.

**) Wenn in der Lösung Kupfer vorhanden ist, was meist schon ihre Farbe, mit Sicherheit aber eine vorläufige Probe mit einem blanken Eisenstäbchen (vergl. §. 120. 11.) zu erkennen gibt, so muss anstatt des Schwefelammoniums, in welchem das Schwefelkupfer nicht ganz unlöslich ist (siehe §. 120. 5.), gelbliche Schwefelnatriumlösung genommen und der Niederschlag damit eben zum Kochen erhitzt werden. Enthält jedoch eine Flüssigkeit neben Kupfer Quecksilberoxyd (dessen Anwesenheit man fast immer schon beim Zusatze des Schwefelwasserstoffwassers aus den mannigfachen Farbenveränderungen des Niederschlages [§. 119. 3.], im Zweifelsfalle durch eine vorläufige Prüfung der mit Salzsäure angesäuerten ursprünglichen Lösung mit Zinnchlorür zu erkennen vermag), so muss, obgleich alsdann die Trennung der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe vom Kupfersulfid nicht ganz vollständig ist, doch Schwefelammonium genommen werden, weil sich das Quecksilbersulfid in Schwefelnatrium lösen und so die weitere Untersuchung der Schwefelmetalle aus der sechsten Gruppe erschweren würde. Aber auch wenn man diese Vorschriften beachtet, kann man nicht immer verhüten, dass Kupfer gelöst wird, weil sich in Sulfosalzen, z. B. solchen des Schwefelarsens und Schwefelzinns, auch dann etwas Schwefelkupfer löst, wenn diese als Sulfobasis Schwefelnatrium enthalten.

***) Dass dieser Schluss unsicher wird, wenn man den Schwefelwasserstoffniederschlag statt mit einer kleinen, mit einer grösseren Menge Schwefelammoniums, nament-

mit dem ganzen mit Schwefelammonium behandelten Niederschlag, nach §. 193.

b. Es entsteht ein gefärbter Niederschlag: Anwesenheit von Metallen der Gruppe VI. neben solchen der Gruppe V. Man verfährt mit dem ganzen durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlage wie mit der Probe, d. h. man digerirt ihn mit gelbem Schwefelammonium, bezw. Schwefelnatrium, lässt absitzen, giesst die überstehende Flüssigkeit, welche eine gelbliche Farbe zeigen muss, auf ein Filter, digerirt den im Kochfläschchen bleibenden Rückstand nochmals mit gelbem Schwefelammonium (resp. Schwefelnatrium) und filtrirt ab. Der Rückstand (die Schwefelmetalle der Gruppe V. enthaltend) wird ausgewaschen und nach §. 193 weiter untersucht*), — die Lösung aber (welche die Metalle der Gruppe VI. in der Form von Sulfosalzen enthält) verdünnt man mit Wasser, setzt Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaction, erwärmt gelinde, filtrirt den entstandenen Niederschlag, welcher die Schwefelmetalle der Gruppe VI. gemengt mit Schwefel enthält, ab, wäscht vollständig aus und verfährt damit nach dem folgenden Paragraphen. 117

§. 192 **).

rmittelung der Metalle der Gruppe VI.: Arsen, Antimon, Zinn, Gold, Platin.)

118 Ist der aus den Schwefelmetallen der Gruppe VI. bestehende Niederlag rein gelb, so deutet dies vorzugsweise auf Arsen und Zinnrd; ist er deutlich orangegelb, so ist jedenfalls Antimon zugegen; er braun oder schwarz, so weist dies auf Zinnoxydul, Platin ır Gold hin.

Mehr als dies lässt sich aus der Farbe des Niederschlages mit Geısheit nicht erschliessen, und will man daher in allen Fällen sicher

dunkelgelben, behandelt hat, liegt auf der Hand; denn es scheidet sich in dem e so viel Schwefel aus, dass eine zugleich niedergeschlagene Spur Schwefelarsen r Zinnsulfid nicht wahrzunehmen ist. Vergleiche auch Zusätze und Bemerkungen §. 190 und 191 im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung.

*) Setzt sich der in der schwefelammoniumhaltigen Flüssigkeit suspendirte, darin ısliche Niederschlag leicht ab, so bringt man ihn nicht auf das Filter und wäscht durch Decantiren aus. Setzt er sich hingegen schwer ab, so bringt man ihn mit das Filter, wäscht ihn aus, stösst alsdann ein Loch in die Spitze des Filters, tzt ihn mit der Spritzflasche in ein Porzellanschälchen, erwärmt gelinde, wodurch ich leichter absetzt, und giesst alsdann das überstehende Wasser ab. — Zuweilen l die suspendirten Schwefelmetalle so fein zertheilt, dass die Flüssigkeit nicht leicht abfiltrirt werden kann. In dem Falle setze man der Flüssigkeit etwas salpeterres Ammon zu und lasse längere Zeit bei mässiger Wärme absitzen, bevor man irt. — **) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

gehen, so muss man auch einen gelben Niederschlag auf Antimon, Gold und Platin prüfen, denn kleine Mengen derselben werden von einer grossen Quantität Schwefelzinns oder Schwefelarsens völlig verdeckt. In vielen Fällen wird man aber schon aus allgemeiner Beurtheilung der zu untersuchenden Substanzen auf die Abwesenheit von Gold und Platin schliessen können, und da durch deren Anwesenheit der Gang der Untersuchung complicirter wird, so unterscheide ich im Folgenden den Fall, wenn man von der Anwesenheit des Goldes und Platins absehen kann, von dem, wenn man hierzu nicht berechtigt ist.

1. Man hat Ursache von der Anwesenheit des Goldes und Platins abzusehen.

119 Man erhitzt ein wenig des Niederschlages auf dem Deckel eines Porzellantiegels, auf einem Porzellan- oder Glasscherben *).

a. Es bleibt kein fixer Rückstand: muthmaassliche Anwesenheit des Arsens, Abwesenheit der übrigen Metalle der Gruppe VI. Ueberzeugung durch Reduction einer Probe des Niedersohlages mit Cyankalium und Soda (§. 132. 12.**). Ob das Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen war, erforscht man nach den §. 134. 11. angegebenen Methoden.

120 b. Es bleibt ein fixer Rückstand. In dem Falle ist auf Zinn, Antimon und Arsen Rücksicht zu nehmen ***). Man trocknet den Rest des Niederschlages auf dem Filter völlig, reibt denselben mit etwa 1 Thl. wasserfreiem kohlensaurem Natron und 1 Thl. salpetersaurem Natron zusammen und trägt das Gemenge in kleinen Portionen in ein Porzellantiegelchen ein, in welchem man zuvor 2 Thle. salpetersaures Natron durch mässiges Erhitzen eben zum Schmelzen gebracht hat †). —

*) Dass man diese Vorprüfung unterlassen kann, wenn der Niederschlag eine andere als eine gelbe Farbe hat, und dass sie nur dann ein entscheidendes Resultat haben kann, wenn der der Prüfung unterworfene Niederschlag vollkommen ausgewaschen war, liegt auf der Hand.

**) Enthält der Niederschlag viel freien Schwefel, so löst man das etwa darin vorhandene Schwefelarsen durch Digestion mit kohlensaurem Ammon auf, filtrirt, verdampft die Lösung unter Zusatz einer geringen Menge von kohlensaurem Natron zur Trockne und erhitzt diesen Rückstand mit Cyankalium und Soda.

***) Die in b. angegebene Methode zur Nachweisung des Zinns, Antimons und Arsens eignet sich besonders, wenn sowohl von Zinn als von Arsen etwas grössere Mengen vorhanden sind. Enthält der Niederschlag nur sehr kleine Quantitäten derselben, so verdient die in §. 134. 2. beschriebene Methode den Vorzug.

†) Unnöthig starkes Erhitzen der Schmelze ist durchaus zu vermeiden. — Ist die Menge des Niederschlages so klein, dass die oben beschriebene Operation nicht gut ausgeführt werden kann, so schneidet man das Filter sammt dem Niederschlage nach dem Trocknen in kleine Stückchen, reibt diese mit etwas Soda und salpetersaurem Natron zusammen und trägt alsdann sowohl das Pulver, als die Papierstückchen in das schmelzende salpetersaure Natron. — Besser ist es jedoch in solchem Falle, sich wenn möglich eine grössere Menge des Niederschlages zu verschaffen, weil man sonst nur schwache Hoffnung hegen kann, alle vorhandenen Metalle mit Sicherheit nachzuweisen.

Sobald alles Oxydirbare oxydirt ist, giesst man die Schmelze in einen Porzellanscherben oder in den Deckel eines Porzellantiegels aus. Nach dem Erkalten weicht man die geschmolzene Masse *) (und zwar sowohl den in dem Tiegelchen noch hängenden Theil, als auch den ausgegossenen) mit kaltem Wasser auf, filtrirt den unlöslichen Rückstand (welcher bei Anwesenheit von Antimon oder Zinn geblieben sein muss) durch ein angenetztes Filter ab und wäscht ihn mit einer Mischung von etwa gleichen Theilen Wasser und Weingeist gut aus. (Letzterer wird zugesetzt, um der Lösung des antimonsauren Natrons vorzubeugen. — Die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit lässt man nicht zu dem Filtrate laufen.) Filtrat und Rückstand werden nun folgendermaassen geprüft:

α. Untersuchung des Filtrats auf Arsen (welches darin als arsensaures Natron enthalten sein muss). Man säuert die Flüssigkeit mit Salpetersäure deutlich an **), erhitzt, um Kohlensäure und salpetrige Säure auszutreiben, fügt eine kleine Probe der Lösung zu 2 oder 3 CC. in Salpetersäure gelösten molybdänsauren Ammons (§. 52) und erhitzt zum wallenden Kochen. Entsteht hierdurch kein gelber oder wenigstens gelblicher Niederschlag (ein rein weisser würde nichts entscheiden), so ist Arsen nicht vorhanden, entsteht dagegen ein solcher, so wird hierdurch Arsen angezeigt (§. 133. 9.). 121

Zur weiteren Bestätigung theilt man den grossen Rest der Flüssigkeit in zwei Theile. Zum einen setzt man salpetersaures Silberoxyd in nicht zu geringer Menge, filtrirt, im Falle sich Chlorsilber ***) ausscheiden sollte, giesst auf das Filtrat am Rande des schief zu haltenden Röhrchens hinab eine Schicht verdünntes Ammon (ein Theil gewöhnliches Ammon, zwei Theile Wasser) und lässt ohne zu schütteln eine Zeit lang stehen. Ein entstehender rothbrauner Niederschlag, der an der Berührungsfläche

*) Wären alle oben genannten Metalle vorhanden gewesen, so würde die ge-olzene Masse aus antimonsaurem und arsensaurem Natron, Zinnoxyd, schwefel-m, kohlensaurem, salpetersaurem und etwas salpetrigsaurem Natron bestehen. zu starkem Erhitzen entsteht auch zinnsaures Natron, vergl. hierzu §. 134. 1. e der Niederschlag doch Gold und gleichzeitig Zinn enthalten, so erscheint die elze oft hellroth.)

**) Beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure kann sich, wenn man zu stark t hatte, ein geringer Niederschlag (Zinnoxydhydrat) ausscheiden. Man müsste bfiltriren und ebenso wie den ungelösten Rückstand prüfen. Zu bedenken ist h dabei, dass er arsenhaltig sein kann. Kleine Arsengehalte können daher bei arkem Erhitzen Zinn enthaltender Schmelzen übersehen werden.

***) Chlorsilber wird sich ausscheiden, wenn die Reagentien nicht ganz rein waren der Niederschlag nicht vollkommen ausgewaschen wurde.

der beiden Schichten wolkenartig erscheint (er kann weit leichter bei auffallendem als bei durchfallendem Lichte wahrgenommen werden), zeigt Arsen an. Ist dasselbe in einiger Menge vorhanden, so wird, wenn man die freie Salpetersäure der Lösung unter Umrühren mit Ammon genau sättigt, durch den entstehenden Niederschlag von arsensaurem Silberoxyd die ganze Flüssigkeit bräunlichroth.

122 Zum anderen Theil der angesäuerten Lösung setzt man zunächst Ammon, dann eine Mischung von schwefelsaurer Magnesia und Chlorammonium und reibt die Glaswände mit einem Glasstabe gelinde. Ein krystallinischer Niederschlag von arsensaurer Ammon-Magnesia, der sich oft erst bei längerem Stehen bildet und namentlich an den Wandungen absetzt, lässt Arsen erkennen. — Zu weiterer Bestätigung kann der Niederschlag nach dem Auswaschen mit ammonhaltigem Wasser in etwas verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung unter gelindem Erhitzen mit Schwefelwasserstoff gefällt oder das Arsen auf irgend eine Art in metallischer Form dargestellt werden. (Vergl. §. 132 und 133.) Ob es in der Verbindung als arsenige oder als Arsensäure vorhanden war, erforscht man nach den §. 134. 11. angegebenen Methoden.

123 *β.* Untersuchung des Rückstandes auf Antimon und Zinn.

Da das Antimon als weisses, pulveriges antimonsaures Natron, das Zinn als weisses, flockiges Zinnoxyd in dem Rückstande enthalten sein muss, so gestattet das Aussehen desselben zuweilen schon andeutende Schlüsse auf seine Natur, wobei jedoch zu bemerken, dass in diesem Rückstande, in Folge der geringen Löslichkeit des Schwefelkupfers in Schwefelammonium, Schwefelarsen-Schwefelnatrium oder Schwefelzinn-Schwefelnatrium, zuweilen auch etwas Kupferoxyd sich finden kann. Man bringt den Niederschlag in die Höhlung eines Platintiegeldeckels oder in ein kleines Platinschälchen, erwärmt ihn mit Salzsäure, fügt etwas Wasser zu und legt alsdann, unbekümmert darum, ob sich der Niederschlag in der Salzsäure vollständig gelöst hat, oder nicht, ein compactes Stückchen reines (namentlich bleifreies) Zink hinein. Zinn und Antimon gehen jetzt unter dem Einflusse des Zinks in metallischen Zustand über. Das Antimon gibt sich sogleich oder doch nach kurzer Zeit durch die Schwarzfärbung des Platins zu erkennen. Sobald die Wasser-

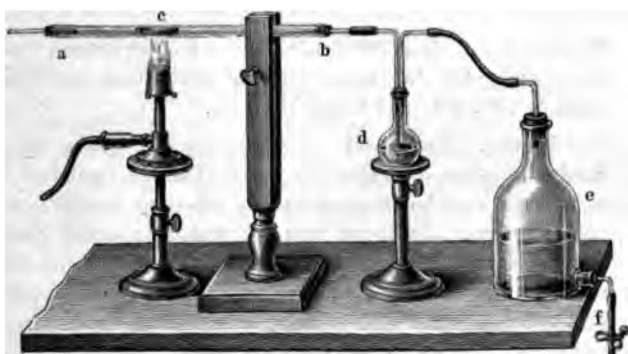
stoffentwickelung fast beendigt ist, nimmt man den Rest des Zinks heraus, entfernt die Chlorzinklösung durch vorsichtiges Abgiessen und Nachwaschen, erwärmt die Metalle kurze Zeit mit Salzsäure und prüft die Lösung, welche — im Falle Zinn vorhanden ist — Zinnchlorür enthalten muss, mittelst Quecksilberchlorids (§. 129. 8.). Das ausgeschiedene Antimon (und ebenso etwa vorhandenes Kupfer) bleibt bei dem Erwärmen mit Salzsäure fast vollständig ungelöst und kann mittelst des Löthrohres (§. 131. 13.) oder, nach dem Auflösen in mit etwas Weinsteinsäure versetzter erhitzter Salpetersäure, mit Schwefelwasserstoff weiter geprüft werden. Enthält die Lösung Kupfer, so fällt man dies erst als Rhodanür (§. 120. 10.), bevor man mit Schwefelwasserstoff prüft.

In welcher Oxydationsstufe etwa gefundenes Zinn oder Antimon ursprünglich vorhanden, erforscht man nach §. 134. 9. und 10.

Man hat nicht Ursache von der Anwesenheit des Goldes und Platins abzusehen. 124

In dem Falle macht man von der Thatsache Gebrauch, dass sich ıwefelzinn, Schwefelantimon und Schwefelarsen als Chlorverbindun- ı verflüchtigen, wenn sie mit einem innigen, trockenen Gemenge von ıis 5 Theilen Chlorammonium und einem Theil salpetersaurem Amn erhitzt werden, während Schwefelgold und Schwefelplatin, bei icher Behandlung, zurückbleibende regulinische Metalle liefern.

Fig. 43.



Die Operation führt man zweckmässig in dem in Fig. 43 dartellten Apparate aus, welcher ohne weitere Beschreibung verständı ist.

Die Röhre *ab* sei 30 bis 40 Cm. lang und etwa 16 Mm. weit. Das Aufnahme der Mischung bestimmte Porzellanschiffchen *c* gleicht

dem in Fig. 40 (S. 214) abgebildeten, wird aber in der Regel etwas länger (7 Cm. lang) zu wählen sein. Das etwa 150 bis 180 CC. fassende Kochfläschchen *d* wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt. Die als Aspirator dienende Flasche *e* fasse etwa 2 Liter.

Nachdem der Apparat hergerichtet, mischt man den aus den Schwefelmetallen der sechsten Gruppe bestehenden oder solche enthaltenden trockenen Niederschlag mit etwa 6 Theilen des innigen Gemenges von Chlorammonium mit salpetersaurem Ammon durch sorgfältiges Zusammenreiben, bringt die Mischung in das Schiffchen, schiebt dieses in die Röhre *ab* an die aus der Figur zu ersehende Stelle, setzt den ein kurzes, offenes Glasröhrchen tragenden Stopfen bei *a* ein, öffnet den Hahn *f* (Glashahn oder Schraubenquetschhahn) und etablirt hierdurch einen mässigen Luftstrom von *a* nach *b* hin. Man erhitzt dann den Inhalt des Schiffchens erst schwach, allmählich stärker, zuletzt stark. Es bildet sich bald nahe an *c* (zwischen *c* und *b*) ein weisses, allmählich stärker werdendes Sublimat.

Sobald aus dem Schiffchen alles Flüchtige verflüchtigt ist, lässt man erkalten und zieht das Schiffchen mittelst eines mit einem Häkchen versehenen Drahtes aus der Röhre. Ist in dem Schiffchen nichts zurückgeblieben, so ist Gold und Platin nicht zugegen, — findet sich in demselben ein Rückstand, der metallisches Ansehen hat, so ist der erste Theil der Operation beendigt, — hat dagegen der Rückstand ein Ansehen, welches darauf schliessen lässt, dass noch nicht alles Antimon, Zinn oder Arsen verflüchtigt ist, so überschichtet man denselben nochmals mit etwas der Mischung von Chlorammonium und salpetersaurem Ammon, schiebt das Schiffchen wieder in die Röhre und erhitzt nochmals wie früher. Rückstand wie Sublimat werden nun folgendermaassen geprüft:

α. Rückstand. Man löst denselben in Königswasser, verdampft die Lösung bis zu einem kleinen Reste und prüft sie dann nach §. 128. auf Gold und Platin.

β. Sublimat. Man spült die Röhre *ab* mit Hülfe des in dem Kochfläschchen *d* vorgeschlagenen Wassers (welches bei Anwesenheit von Antimon zuweilen weisslich getrübt erscheint) aus, erwärmt die meist trübe Flüssigkeit unter Zusatz von etwas Salzsäure bis sie klar geworden, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, trocknet ihn und behandelt denselben dann zur Prüfung auf Zinn, Antimon und Arsen nach (119) bis (124).

§. 193*).

rmittelung der Metalloxyde der Gruppe V., zweite Abtheiung: Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd, Quecksilberoxyd.)

Der Niederschlag, welcher durch Schwefelammonium cht aufgelöst worden ist, wird, nach vollständigem uswaschen, mit verdünnter Salpetersäure gekocht. Es schieht dies am besten in einer kleinen Porzellanschale und zwar in r Art, dass man den Niederschlag mit etwas Wasser erhitzt und nn, unter fortgesetztem Erhitzen und stetem Umrühren allmählich lpetersäure zufügt. Grosser Ueberschuss von Säure ist zu vermeiden. 125

1. Der Niederschlag löst sich auf und in der Flüssigkeit schwimmt nur der ausgeschiedene, leichte, flockige, gelbe Schwefel: deutet auf Abwesenheit von Quecksilber. — Cadmium, Kupfer, Blei und Wismuth können zugegen sein. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab und verfährt mit der Flüssigkeit, nachdem man sie von dem grössten Theile der Salpetersäure durch Abdampfen befreit hat, folgendermaassen: 126

Man setzt zu einer Probe derselben verdünnte Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, erwärmt und lässt längere Zeit stehen.

a. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit von Blei. Man versetzt den Rest der Flüssigkeit mit Ammon im Ueberschuss. 127

α. *Es entsteht kein Niederschlag:* Abwesenheit von Wismuth. — Ist die Flüssigkeit blau, so ist die Gegenwart des Kupfers erwiesen; sehr geringe Spuren von Kupfer könnten jedoch übersehen werden, wenn man bloss die Färbung der ammonhaltigen Flüssigkeit berücksichtigen würde. — Um in dieser Beziehung sicher zu gehen und zur Prüfung auf Cadmium, dampft man daher die ammonhaltige Lösung fast zur Trockne ein, setzt etwas Wasser und so viel Salzsäure zu, dass die Flüssigkeit nur eben sauer reagirt und prüft 128

aa. ein Theilchen mit Ferrocyankalium auf Kupfer. Rothbrauner Niederschlag oder bei sehr geringen Mengen bräunlich-hellrothe Trübung zeigt Kupfer. 129

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

130 bb. Den Rest prüft man, sofern Kupfer nicht zugegen ist, nach Zusatz von etwas mehr Salzsäure, mit Schwefelwasserstoff. Gelber Niederschlag: Cadmium. — Ist dagegen Kupfer zugegen, so fällt man dies am bequemsten nach Zusatz von etwas schwefliger Säure mit Rhodankalium als Kupferrhodanür, lässt unter Erwärmen absitzen und prüft das klare, durch Eindampfen von überschüssiger schwefliger Säure befreite und mit etwas Salzsäure versetzte Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Cadmium, — oder man fällt beide Metalle nach Zusatz von Salzsäure durch Schwefelwasserstoff und trennt die Schwefelmetalle durch Cyankalium (in welchem Falle sie frisch gefällt sein müssen), oder durch kochende verdünnte Schwefelsäure (§. 123 *).

131 β. *Es entsteht ein Niederschlag:* Anwesenheit von Wismuth**). Man filtrirt denselben ab, verfährt mit dem Filtrat zur Prüfung auf Kupfer, Cadmium (und event. hier anwesendes Zink) nach (128) — mit dem ausgewaschenen Niederschlag aber zur näheren Prüfung auf Wismuth also: Man trocknet das Filter auf Fliesspapier etwas, nimmt den feuchten Niederschlag mit einem Platinspatel oder mit einem Messer ab, löst ihn auf einem Uhrglase in einer möglichst kleinen Menge Salzsäure und fügt sodann Wasser in nicht zu geringer Menge zu. — Milchige Trübung bestätigt die Anwesenheit des Wismuths.

132 b. Es entsteht durch Schwefelsäure ein Niederschlag: Anwesenheit von Blei. Man versetzt die gesammte Menge der salpetersauren Lösung in einem Porzellanschälchen mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringer Menge, verdampft im Wasserbade, bis die Salpetersäure entwichen, verdünnt den Rückstand mit etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser, filtrirt das unlöslich gebliebene schwefelsaure Bleioxyd sogleich ab und verfährt mit dem Filtrate zur Prüfung auf Wismuth, Kupfer und Cadmium (event. auch auf hier anwesendes Zink

*) Enthält der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefelzink (vergl. die Anmerk. *) auf Seite 363), so findet sich das Zink in der Salzsäure enthaltenden, vom Schwefelcadmium und event. Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit und fällt daraus bei Zusatz von Ammon und, wenn noch nöthig, von etwas Schwefelammonium als weisses Schwefelzink nieder.

**) Sollte der aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff erhaltene Niederschlag Schwefeleisen enthalten (vergl. die Anmerk. *) auf Seite 363), so findet sich dasselbe in dem durch Ammon entstandenen Niederschlage β und gibt sich meist schon durch braunröthliche Farbe zu erkennen. Bestätigung durch Prüfung einer Probe der salzsauren Lösung des Niederschlages mit Rhodankalium.

und Eisen) nach (127 *), den Niederschlag aber prüfe man, nach dem Auswaschen, stets nach einer der §. 123 beschriebenen Methoden.

2. **Der Niederschlag der Schwefelmetalle löst sich in der kochenden Salpetersäure nicht vollkommen auf, sondern es bleibt ausser dem oben schwimmenden Schwefel ein Niederschlag zurück:** wahrscheinlich (wenn der Niederschlag schwer und schwarz **) ist, fast mit Gewissheit) **Quecksilberoxyd.** Man lässt absitzen, filtrirt die noch auf **Blei, Wismuth, Kupfer** und **Cadmium** (event. auch auf hier anwesendes Zink und Eisen) zu untersuchende Flüssigkeit ab, versetzt ein kleines Pröbchen davon mit viel Schwefelwasserstoffwasser, auch, wenn hierdurch kein Niederschlag entsteht, nach Zusatz von Ammon mit etwas Schwefelammonium, und verfährt, im Falle ein Niederschlag oder eine Färbung entsteht, mit dem Reste des Filtrats nach (126). 133

Den Rückstand, welcher ausser Quecksilbersulfid auch, durch Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefelblei entstandenes, schwefelsaures Bleioxyd, ferner Zinnoxyd und möglichenfalls auch Schwefelgold und Schwefelplatin enthalten kann (die Trennung des Schwefelzinns, Schwefelgolds und Schwefelplatins von den Schwefelmetallen der fünften Gruppe gelingt häufig nicht vollständig), wäscht man aus und untersucht eine Hälfte auf Quecksilber ***), indem man sie in etwas Salzsäure, unter Zusatz von ganz wenig chlorsaurem Kali, löst und die Lösung mit Kupfer oder Zinnchlorür prüft (§. 119); — die andere Hälfte des Rückstandes aber schmelzt man mit Cyankalium und Soda und behandelt die Schmelze mit Wasser. Bleiben Metallkörnchen, oder bleibt ein metallisches Pulver ungelöst, so wäscht man diesen Rückstand aus, erwärmt ihn mit Salpetersäure und prüft die Lösung mit Schwefelsäure auf Blei. Lässt Salpetersäure einen Rückstand, so ist aus demselben — nach dem Auswaschen — etwaiges Metazinnsäurehydrat nach §. 130. 1. als Metazinnchlorid auszuziehen. Bleibt nach dieser Behandlung ein schweres Metallpulver ungelöst,

---

*) Wegen eines anderen Ganges zur Nachweisung des Cadmiums, Kupfers, ...ies und Wismuths siehe der zweiten Abtheilung dritten Abschnitt, Zusätze und ...merkungen zu §. 193.

**) Hat man die Schwefelmalle (125) statt mit verdünnter mit concentrirter Sal...ersäure gekocht, so erhält man unter Umständen statt des schwarzen Quecksilber...fids die weisse Verbindung $2\,HgS + HgO, NO_5$, — $[2\,HgS + Hg(NO_3)_2]$, vergl. ... 119. 3.

***) Hat man mit einer wässerigen oder mit einer Lösung in ganz verdünnter ...zsäure zu thun, so war das gefundene Quecksilberoxyd als solches in der ursprüng...hen Substanz vorhanden. Ist die Lösung aber eine durch Kochen mit concentrirter ...zsäure oder durch Erhitzen mit Salpetersäure oder Königswasser bereitete, so kann sich auch erst aus Oxydul oder Chlorür gebildet haben.

[illegible] erwärmt man dasselbe mit Königswasser und prüft die Lösung nach §. [illegible] auf Gold und Platin.

§. 194*.

Fällung mit Ammon und Schwefelammonium, Abscheidung und Ermittelung der Oxyde der Gruppen III. und IV.: Thonerde, Chromoxyd. — Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxyde. — sowie derjenigen Salze der alkalischen Erden, welche aus ihrer Lösung in Salzsäure durch Ammon gefällt werden: phosphorsaure, borsaure, oxalsaure, kieselsaure, sowie Fluormetalle.*)

Da die Fällung mit Ammon und Schwefelammonium nur dann bei allen eben genannten Basen und Salzen zum Ziele führt, wenn organische Substanzen (namentlich nicht flüchtige) nicht zugegen sind, denn manche, z. B. die Citronensäure, verhindern die Fällung der Thonerde, des Chromoxyds, des phosphorsauren Kalks etc., so muss man, um sicher zu gehen, organische Substanzen, falls sie vorhanden sind, also bei der Vorprüfung (10) gefunden wurden, erst zerstören, bevor man zu der Fällung mit Ammon und Schwefelammonium übergeht. Es sind daher die folgenden zwei Fälle zu unterscheiden:

A. Organische Substanzen sind nicht zugegen.

134 Ein *Theilchen* **der Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht hat (110), oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (112),** bringt man in ein Proberöhrchen, beobachtet, ob dieselbe gefärbt ist oder nicht**), kocht alsdann, um den darin etwa enthaltenen Schwefelwasserstoff zu verjagen, fügt einige Tropfen Salpetersäure zu, kocht, beachtet die Farbe der Flüssigkeit wiederum, setzt alsdann vorsichtig Ammon zu bis eben zur alkalischen Reaction, erhitzt, beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht, und setzt endlich, gleichgültig ob durch Ammon allein ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, etwas Schwefelammonium zu.

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

**) Ist die Flüssigkeit farblos, so enthält sie kein Chrom oder nur Spuren desselben. Ist sie gefärbt, so lässt sich aus der Art der Färbung Einiges entnehmen; so deutet eine grüne oder violette, nach dem Kochen jedenfalls grüne Färbung auf Chrom, eine hellgrüne auf Nickel, eine röthliche auf Kobalt, ein Gelbwerden beim Kochen mit Salpetersäure auf Eisen. Doch muss man stets daran denken, dass diese Färbungen nur wahrnehmbar sind, wenn etwas grössere Mengen der Metalloxyde zugegen sind, sowie daran, dass sich complementäre Farben, z. B. das Grün der Nickellösung und das Roth der Kobaltlösung, vernichten, so zwar, dass eine Lösung beide enthalten und doch fast farblos erscheinen kann.

a. Es entstand weder durch Ammon noch durch Schwefelammonium ein Niederschlag. Man geht zu §. 195 über, denn Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Chromoxyd, Thonerde, phosphorsaure, borsaure *), kieselsaure und oxalsaure **) alkalische Erden, Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden und Kieselsäure — ursprünglich in Verbindung mit anderen Basen — sind nicht zugegen. 135

b. Es entstand durch Ammon kein Niederschlag, wohl aber durch Schwefelammonium: Abwesenheit der phosphorsauren, borsauren *), kieselsauren und oxalsauren **) alkalischen Erden, der Fluorverbindungen der Metalle der alkalischen Erden, der Kieselsäure — ursprünglich in Verbindung mit anderen Basen — sowie auch des Eisens, des Chromoxyds und der Thonerde. Man geht zu (138) über. 136

c. Es entstand schon durch Ammon ein Niederschlag. In diesem Falle hat man zu bedenken: α. ob die ursprüngliche Lösung eine rein wässerige und neutral reagirende, oder β. ob sie eine saure oder alkalische ist; im ersteren Falle geht man zu (138) über, denn phosphorsaure, borsaure, oxalsaure und kieselsaure alkalische Erden, sowie die entsprechenden Fluorverbindungen und endlich Kieselsäure in Verbindung mit anderen Basen können nicht zugegen sein, — im letzteren dagegen wendet man sich zu (150), denn man hat nunmehr, im Falle die Lösung eine saure war, auf alle in (135) genannten Körper Rücksicht zu nehmen. — War die ursprüngliche Lösung alkalisch, so verfährt man zwar auch nach (150), hat aber dann in der Regel ausser auf die Basen der dritten und vierten Gruppe, nur auf Kieselsäure, phosphorsaure Thonerde und phosphorsaures Chromoxyd Rücksicht zu nehmen, weil von den in (135) genannten Salzen der alkalischen Erden in alkalischen Flüssigkeiten sich nur ganz ausnahmsweise welche finden können. 137

. Ermittelung der Basen der dritten und vierten Gruppe, wenn phosphorsaure etc. Salze der alkalischen Erden nicht zugegen sind ***). 138

---

*) Die Fällung der borsauren alkalischen Erden wird durch die Gegenwart von Chlorammonium leicht verhindert.

**) Oxalsaure Magnesia wird aus salzsaurer Lösung durch Ammon erst nach län-:r Zeit und nie vollständig gefällt; verdünnte Lösungen werden gar nicht nieder-hlagen.

**) Dieser einfachere Gang ist für die meisten Zwecke vollkommen ausreichend, recht genau auszuführende Analysen aber ist der (150) beginnende Gang em-.lenswerther, weil er auch die kleinen Mengen von alkalischen Erden finden lässt, mit Thonerde oder Chromoxyd niedergefallen sein können. Bei Lösungen, welche

Man versetzt die in (134) genannte Flüssigkeit, von der man ein Theilchen einer vorläufigen Prüfung unterworfen hat, mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich flockig abzuscheiden anfängt, erwärmt einige Zeit gelinde und filtrirt ab.

Das Filtrat, welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 195 zu untersuchen*), mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, also:

139 a. Er ist rein weiss: Abwesenheit von Eisen, Kobalt, Nickel. Auf alle übrigen Basen der dritten und vierten Gruppe muss geprüft werden, da die wenig intensiven Farben des Chromoxydhydrates und Schwefelmangans in einer grösseren Menge eines weissen Niederschlages verschwinden. — Man löst den Niederschlag in einer kleinen Schale in möglichst wenig Salzsäure unter Erwärmen auf, kocht — sofern sich hierbei Schwefelwasserstoff entwickelt — bis dieser völlig entwichen, filtrirt wenn nöthig, concentrirt durch Abdampfen bis auf einen kleinen**) Rest, setzt ziemlich concentrirte**) Natron- oder Kalilauge im Ueberschusse zu, erhitzt zum Kochen und erhält unter stetem Umrühren einige Zeit darin.

140 α. *Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschusse der Natronlauge vollständig gelöst:* Abwesenheit des Mangans und Chroms, Anwesenheit von Thonerde oder Zinkoxyd. Man prüft eine Probe der alkalischen Lösung mit etwas (das heisst nicht im Ueberschusse zugesetztem) Schwefelwasserstoffwasser auf Zink, den Rest säuert man mit Salzsäure an, setzt Ammon in geringem Ueberschusse zu und erwärmt. Weisser, flockiger, auch in mehr Chlorammonium unlöslicher Niederschlag: Thonerde***).

---

die Farbe der Chromoxydsalze deutlich zeigen, also relativ viel Chromoxyd enthalten, verfährt man stets am besten nach (150).

*) Ist dasselbe bräunlich, so deutet dies auf Nickel, dessen Schwefelmetall bekanntlich unter gewissen Umständen in Schwefelammonium etwas löslich ist. Man säuert alsdann die Flüssigkeit mit Essigsäure eben an, erhitzt einige Zeit, filtrirt das ausgeschiedene Schwefelnickel ab und verfährt mit dem Filtrate nach §. 195.

**) Vergleiche hierzu §. 106. 6.

***) Der Schluss, dass Thonerde anwesend sei, ist natürlich nur dann gerechtfertigt, wenn die angewandte Natron- oder Kalilauge ganz frei von Thonerde oder Kieselsäure war. Da dies oft nicht der Fall ist, so macht man zweckmässig einen Gegenversuch mit einer annähernd gleichen Menge der Lauge. Erhält man hierbei einen sehr geringen Niederschlag, während man in (140) einen weit reichlicheren erhalten hat, so ist die Anwesenheit von Thonerde erwiesen.

β. Der entstandene Niederschlag hat sich im Ueberschusse der Natronlauge nicht oder nicht vollständig gelöst: Man verdünnt, filtrirt ab und prüft das Filtrat nach (140) auf Zink und Thonerde; den Niederschlag aber, der, wenn er Mangan enthält, braun oder bräunlich erscheint, behandelt man nach dem Auswaschen also: 141

aa. Lässt die Farbe der Lösung kein Chrom vermuthen, so prüft man den Niederschlag auf Mangan mittelst kohlensauren Natrons in der äusseren Löthrohrflamme.

bb. Deutet dagegen die Farbe der Lösung auf Chrom hin, so wird die Untersuchung des in Natronlauge unlöslichen Rückstandes complicirter, weil er in dem Falle auch Zinkoxyd und zwar möglichenfalls dessen ganze Menge enthalten kann (§. 112). Man löst daher den Niederschlag in Salzsäure, verdampft die Lösung auf einen kleinen Rest, bringt sie mit Hülfe von etwas Wasser in eine kleine Kochflasche, stumpft die freie Säure durch kohlensaures Natron fast ab, fügt der noch klaren Flüssigkeit kohlensauren Baryt in einigem Ueberschusse zu, lässt unter häufigem Umschütteln kalt digeriren, bis die Flüssigkeit farblos geworden (was zuweilen ziemlich lange Zeit in Anspruch nimmt), filtrirt und prüft den Niederschlag auf Chrom durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali (§. 102. 8.). Aus dem Filtrate aber entfernt man den Baryt durch Fällen mit etwas Schwefelsäure, filtrirt, verdampft bis zu einem kleinen Reste, fügt concentrirte Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse zu und prüft das Filtrat auf Zink mit Schwefelwasserstoff, den Niederschlag aber — sofern ein solcher blieb — wie in aa. auf Mangan. 142

b. Er ist nicht weiss: deutet auf Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt oder Nickel. Ist er schwarz oder neigt er sich ins Schwarze, so ist eins der drei letzten Metalle zugegen. Jedenfalls muss auf alle Oxyde der dritten und vierten Gruppe Rücksicht genommen werden. 143

Man übergiesst den ausgewaschenen Niederschlag (nachdem man ihn mit einem Spatel oder mittelst Durchspritzens vom Filter entfernt hat) sofort mit kalter, ziemlich verdünnter Salzsäure (etwa 1 Thl. Salzsäure von 1,12 specif. Gew. : 5 Thln. Wasser) in mässigem Ueberschusse.

α. Er löst sich darin vollständig (bis auf etwa ausgeschiedenen Schwefel): Abwesenheit von Kobalt und Nickel, wenigstens von irgend erheblichen Mengen derselben. 144

Man kocht, bis der Schwefelwasserstoff vollständig verjagt ist, fügt etwas Salpetersäure zu, kocht nochmals, filtrirt, wenn in der Flüssigkeit Schwefeltheilchen suspendirt sind, concentrirt durch Abdampfen bis auf einen kleinen Rest, fügt concentrirte Kali- oder Natronlauge im Ueberschusse zu, kocht unter stetem Umrühren einige Zeit, verdünnt, filtrirt den jedenfalls gebliebenen unlöslichen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und geht nun erst zur Untersuchung des Filtrates, dann zur Prüfung des Niederschlages über.

145 aa. Von dem *Filtrate* prüft man ein Theilchen mit einer kleinen Menge Schwefelwasserstoffwasser auf Zink, — den Rest, nach Ansäuern mit Salzsäure, mit Ammon auf Thonerde, vergleiche (140).

146 bb. Von dem *Niederschlage* löst man ein Theilchen in Salzsäure und prüft mit tropfenweise zuzusetzendem Ferrocyankalium oder mit Rhodankalium auf Eisen*), ein anderes prüft man auf Chrom und Mangan durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und Auskochen der Schmelze mit Wasser. War die Schmelze oder ihre Wasserlösung (welche, falls sie durch mangansaures oder übermangansaures Kali grün oder roth sein sollte, mit etwas Alkohol zu erhitzen ist) gelb, so ist Chrom zugegen. Hat man Chrom nicht gefunden und lässt sich aus einer grünen oder rothen Farbe der Schmelze oder ihrer Lösung noch nicht mit Sicherheit auf Mangan schliessen, so prüft man den Rest des Niederschlages mittelst kohlensauren Natrons in der Oxydationsflamme auf Mangan. Ist dagegen Chrom zugegen, so löst man den Rest des Niederschlages zur Auffindung von Mangan und von Zink, welches alsdann, möglichenfalls seiner ganzen Menge nach, sich hier finden kann (§. 112) in Salzsäure und verfährt mit der salzsauren Lösung wie mit der in (142) besprochenen salzsauren Lösung.

147 *β. Er löst sich darin nicht vollständig, sondern es bleibt ein schwarzer Rückstand:* deutet auf Kobalt und Nickel. Da aber — namentlich bei an Schwefeleisen reichen Niederschlägen — oft etwas von diesem durch Umhüllung von ausgeschiedenem Schwefel gegen die Einwirkung der Salz-

*) Da Berlinerblau sich in Ferrocyankalium zur farblosen Flüssigkeit löst, so kann man bei raschem Zusatz von viel Ferrocyankalium kleine Eisenmengen ganz übersehen. — Ob das Eisen als Oxydul oder Oxyd zugegen war, muss durch Prüfung der ursprünglichen Lösung mit Ferridcyankalium und Rhodankalium ermittelt werden.

säure geschützt wird, so ist der Schluss auf die Anwesenheit von Kobalt und Nickel noch nicht ganz sicher. Man filtrirt, wäscht aus, prüft das Filtrat nach (144), den Niederschlag aber glüht man sammt dem Filter bei Luftzutritt in einem Porzellantiegel bis zur Einäscherung des Filters.

Man erwärmt den Rückstand mit etwas Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, fügt später etwas Wasser, dann Ammon in mässigem Ueberschusse zu und filtrirt. 148

Von dem ammoniakalischen Filtrate, welches bei Anwesenheit von einer etwas grösseren Menge Nickel blau, bei Anwesenheit einer etwas grösseren Menge Kobalt bräunlich ist, bei Anwesenheit beider aber eine weniger deutliche Mischfarbe hat, prüft man zunächst eine Probe mit Schwefelammonium. Entsteht dadurch ein schwarzer Niederschlag, der sich beim Ansäuern mit Salzsäure nicht löst, so ist die Anwesenheit von Kobalt oder Nickel erwiesen.

Man verdampft in dem Falle den Rest des ammoniakalischen Filtrates zur Trockne, verjagt die Ammonsalze durch gelindes Glühen und prüft zunächst

aa. ein Theilchen des Rückstandes mit Borax in der äusseren und dann in der inneren Löthrohrflamme. — Ist die Perle im Oxydationsfeuer heiss violett, erkaltet blassroth-braun, und wird sie in der Reductionsflamme grau und trübe, so ist Nickel zugegen, — ist sie dagegen warm wie kalt in der äusseren und inneren Flamme blau, so ist Kobalt zugegen. Da man im letzteren Falle die Gegenwart des Nickels und bei Anwesenheit von viel Nickel Kobaltspuren oft mittelst des Löthrohres nicht deutlich erkennen kann, so prüft man

bb. den Rest des Rückstandes, indem man ihn in etwas Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure löst, die Lösung fast zur Trockne verdampft, kohlensaures Natron zusetzt bis zur alkalischen Reaction, dann Essigsäure bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hat und endlich salpetrigsaures Kali (§. 109. 14.). Entsteht in der durch Essigsäure sauren Flüssigkeit nach längerem Stehen in der Wärme ein gelber Niederschlag, so bestätigt derselbe die Anwesenheit des Kobalts. Man filtrirt nach etwa 12 Stunden ab und prüft das Filtrat mit Natronlauge auf Nickel. 149

Ermittelung der Basen der dritten und vierten Gruppe, wenn die Möglichkeit vorliegt, dass mit denselben phosphorsaure, borsaure, oxalsaure, kieselsaure alkalische Erden, Fluorverbindungen ihrer Metalle 150

oder auch Kieselsäurehydrat niedergefallen sein können, d. h. wenn die ursprüngliche Lösung eine saure [oder bedingungsweise alkalische, vgl. (137)] war, und bei der in (134) vorgenommenen Vorprüfung schon durch Ammon ein Niederschlag entstand.

Man versetzt die in (134) genannte Flüssigkeit mit etwas Salmiak, dann mit Ammon, bis eben zur alkalischen Reaction, endlich mit Schwefelammonium, bis die Flüssigkeit nach dem Umschütteln deutlich danach riecht, schüttelt, bis der Niederschlag sich abzuscheiden anfängt, erwärmt einige Zeit gelinde und filtrirt ab.

Das Filtrat, welches die Basen der Gruppen II. und I. enthält oder enthalten kann, hebt man auf, um es später nach §. 195 zu untersuchen *), mit dem Niederschlage aber verfährt man, nachdem er mit Wasser, dem man sehr wenig Schwefelammonium zugesetzt hat, ausgewaschen worden ist, nach folgendem Gange. — Um die in demselben zu überwindenden Schwierigkeiten klar vor Augen zu stellen, erinnere ich daran, dass man in dem Niederschlage auf folgende Körper zu prüfen hat: Eisen, Nickel, Kobalt (verrathen sich schon durch schwarze oder schwärzliche Färbung des Niederschlages), Mangan, Zink, ferner Chromoxyd und phosphorsaures Chromoxyd (verrathen sich meist schon durch die Farbe der Lösung), Thonerde und phosphorsaure Thonerde, — Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia, welche letzteren niedergefallen sein können in Verbindung mit Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Kieselsäure, in Form von Fluormetallen, oder auch in Verbindung mit Chromoxyd. Ausserdem kann sich auch freie Kieselsäure als Hydrat und freier Schwefel in dem Niederschlage befinden.

151 Da die ursprüngliche Substanz auf alle in ihr möglicherweise enthaltenen Säuren später doch geprüft werden muss, so ist es nicht nothwendig schon hier auf die erwähnten Säuren zu prüfen; da es aber oft von Interesse ist, dieselben sogleich kennen zu lernen, namentlich wenn man in dem Schwefelammoniumniederschlage grössere Mengen einer alkalischen Erde findet, so soll die Ermittelung der fraglichen Säuren nach der der Basen besprochen werden.

152 Man entfernt den Niederschlag unmittelbar nach beendigtem Auswaschen vom Filter mit einem kleinen Spatel oder indem man ihn abspritzt, und übergiesst ihn mit verdünnter kalter Salzsäure (etwa 1 Thl. Salzsäure von 1,12 specif. Gewicht und 5 Thle. Wasser) in mässigem Ueberschusse.

*) Sollte dasselbe in Folge eines Gehaltes an Nickel braun sein, so verfährt man wie in der Anmerk. *) auf S. 376 angegeben.

a. Es bleibt ein Rückstand. Man filtrirt denselben ab und 153
verfährt mit dem Filtrate nach (154). Der Niederschlag kann, wenn er schwarz ist, Schwefelnickel und Schwefelkobalt, ausserdem Kieselsäurehydrat und Schwefel (möglichenfalls auch Fluorcalcium, welches in Salzsäure etwas schwer löslich ist) enthalten. — Man wäscht ihn aus, erwärmt einen Theil desselben mit Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser. Enthält derselbe Kieselsäure, so bleibt dieselbe ungelöst. In der Lösung, beziehungsweise dem Filtrate, prüft man auf Kobalt und Nickel nach (148). — Den Rest des Niederschlages äschert man ein und prüft denselben auf Fluor, und zwar bei Abwesenheit von Kieselsäure nach §. 146. 5., bei Anwesenheit von Kieselsäure nach §. 146. 6. Findet man Fluor, so prüft man den beim Behandeln mit Schwefelsäure gebliebenen Rückstand auf Kalk, indem man denselben mit etwas Wasser behandelt, filtrirt und drei Volumina Weingeist zusetzt, vergl. (155) aa.

b. Es bleibt (ausser etwas ausgeschiedenem Schwefel, dessen 154
Reinheit nach dem Auswaschen und Trocknen durch Verbrennen desselben zu constatiren ist) kein Rückstand: Abwesenheit von Nickel und Kobalt, wenigstens von irgend bedeutenderen Mengen derselben.

Man kocht die Lösung bis der Schwefelwasserstoff entwichen, filtrirt sie wenn nöthig und stellt mit derselben folgende Prüfungen an:

α. Man versetzt eine kleine Probe mit verdünnter Schwefel- 155
säure.

aa. *Entsteht kein Niederschlag*, so setzt man 3 Vol. Weingeist zu. Wird hierdurch eine weisse Fällung veranlasst, so rührt dieselbe von schwefelsaurem Kalk her. Man filtrirt ihn ab, digerirt ihn mit Wasser und überzeugt sich durch Zusatz von oxalsaurem Ammon zu der abfiltrirten Lösung *).

bb. *Entsteht durch verdünnte Schwefelsäure ein Niederschlag*, so kann derselbe schwefelsaurer Baryt und Strontian, möglichenfalls auch schwefelsaurer Kalk sein. Man filtrirt ihn ab, und verfährt mit dem Filtrate nach aa. Den Niederschlag aber wäscht man aus, zersetzt ihn durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali,

*) Da der niedergeschlagene schwefelsaure Kalk auch kleine Spuren schwefel-
iren Strontians enthalten kann, so gebietet es bei genauen Analysen die Vorsicht
en beim Digeriren mit Wasser gebliebenen Rückstand spectralanalytisch auf Stron-
n zu prüfen (§. 96. 8.).

wäscht die kohlensauren Salze aus, löst sie in Salzsäure, verdampft zur Trockne, nimmt mit Wasser auf und prüft die Lösung nach (164).

156 *β*. Eine grössere Probe erhitzt man mit etwas Salpetersäure und prüft ein kleines Theilchen der Lösung mit tropfenweise zuzusetzendem Ferrocyankalium oder mit Rhodankalium auf Eisen*); den ganzen Rest versetzt man mit so viel Eisenchlorid, dass ein Tropfen, auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Ammon vermischt, einen gelblichen Niederschlag liefert**), verdampft die Flüssigkeit, am besten auf dem Wasserbade, bis auf einen kleinen Rest, bringt sie mit Hülfe von etwas Wasser in ein Kochfläschchen, fügt Lösung von kohlensaurem Natron zu, um die freie Säure fast abzustumpfen, endlich zu der noch klaren Lösung kohlensauren Baryt in einigem Ueberschusse, schüttelt um und lässt kalt stehen, bis die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit farblos geworden ist. Man filtrirt den Niederschlag aa. von der Lösung bb. ab und wäscht ihn aus.

157 aa. Den *Niederschlag* kocht man nunmehr mit Natron- oder Kalilauge einige Zeit, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Ammon bis zur alkalischen Reaction und Kochen auf Thonerde***), den in Natronlauge unlöslichen Theil des Niederschlages prüft man auf Chrom, indem man ihn mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali schmelzt und die Schmelze mit Wasser behandelt (§. 102. 8.).

bb. Die *Lösung* versetzt man zunächst mit einigen Tropfen Salzsäure, kocht (um alle Kohlensäure zu entfernen) und fügt dann etwas Ammon und Schwefelammonium zu.

158 *αα*. *Es entsteht kein Niederschlag:* Abwesenheit von Mangan und Zink. Man versetzt die Chlorbaryum enthaltende Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in

---

*) Ob das Eisen als Oxydul oder Oxyd vorhanden war, muss durch Prüfung der ursprünglichen Lösung in Salzsäure mit Ferridcyankalium und Rhodankalium ermittelt werden.

**) Der Zusatz des Eisenchlorids ist nothwendig, um die Abscheidung etwa vorhandener Phosphorsäure und Kieselsäure sicher zu bewerkstelligen. Diese gelangen alsdann, ebenso wie auch Oxalsäure, Borsäure und Fluor, in den durch kohlensauren Baryt entstehenden Niederschlag.

***) Enthält die Lösung oder die angewandte Natron- oder Kalilauge Kieselsäure, so kann der für Thonerde gehaltene Niederschlag auch Kieselsäure sein. Ist dies zu vermuthen, so glüht man den vermeintlichen Thonerdeniederschlag auf dem Deckel des Platintiegels, fügt etwas saures schwefelsaures Kali hinzu, schmelzt und behandelt mit Salzsäure und Wasser. Es löst sich alsdann, unter Zurücklassung der Kieselsäure, die Thonerde; sie wird aus der Lösung durch Ammon gefällt.

geringem Ueberschusse, kocht, filtrirt, übersättigt mit Ammon und versetzt mit oxalsaurem Ammon. Entsteht ein Niederschlag von oxalsaurem Kalk, so filtrirt man denselben ab und prüft das Filtrat mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia.

ββ. *Es entsteht ein Niederschlag.* Man filtrirt denselben ab und verfährt mit dem Filtrate nach (158). Den Niederschlag aber, der aus Schwefelmangan, Schwefelzink sowie aus Spuren von Schwefelkobalt und Schwefelnickel bestehen kann, behandelt man nach dem Auswaschen zur Prüfung auf Mangan, Zink, Kobalt und Nickel [wenn man die beiden letzteren nicht bereits in (153) gefunden hat] nach (143 bis 150). 159

γ. Hat man in α und β alkalische Erden gefunden und wünscht man zu wissen, in Verbindung mit welchen Säuren sie in den Schwefelammoniumniederschlag übergegangen sind, so stellt man zur Ermittelung der fraglichen Säuren folgende Versuche mit dem Reste der salzsauren Lösung des durch Ammon und Schwefelammonium entstandenen Niederschlages an, wobei jedoch zu beachten, dass Phosphorsäure auch in Verbindung mit Thonerde oder Chromoxyd in den in (150) durch Ammon und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag gelangen kann. 160

aa. Eine Probe lässt man in einem kleinen Schälchen oder Uhrglase im Wasserbade verdampfen, trocknet den Rückstand im Wasserbade gut aus und behandelt ihn dann mit Salzsäure. Ist Kieselsäure in der Lösung gewesen, so bleibt sie jetzt ungelöst zurück. Die Lösung prüft man alsdann, nachdem man sie mit Salpetersäure eingedampft hat, auf Phosphorsäure mittelst Molybdänsäure (§. 142. 10.).

bb. Eine zweite versetzt man, nachdem man sie durch Abdampfen concentrirt hat, mit überschüssigem kohlensaurem Natron, kocht einige Zeit, filtrirt und prüft einen Theil des Filtrats auf Oxalsäure, indem man mit Essigsäure ansäuert und Gypslösung zufügt, — einen anderen auf Borsäure, indem man mit Salzsäure schwach ansäuert und mit Curcumapapier prüft (§. 144. 6. und §. 145. 5.).

cc. Den Rest fällt man mit Ammon, filtrirt, wäscht aus, trocknet und prüft den Niederschlag auf Fluor nach §. 146. 5. beziehungsweise 6.

B. Organische Substanzen sind zugegen.

161 Man theilt alsdann die Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht hat (110) oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (112), ein in etwa zwei Drittel und in etwa ein Drittel. Der kleinere Antheil dient zur Prüfung auf Alkalien nach §. 197, der grössere — nach Zerstörung der organischen Substanzen — zur Prüfung auf die im Eingange des §. 194 genannten Basen und Salze, sowie auf alkalische Erden. — Man verdampft denselben fast zur Trockne, setzt kohlensaures Natron in geringem Ueberschusse, auch etwas Salpeter, zu, erhitzt in einem Platingefäss, bis die organischen Substanzen eben zerstört sind, weicht die Masse mit Wasser auf, setzt in einem Glas- oder Porzellangefäss Salzsäure zu, erhitzt [wenn die Lösung durch Chromsäure gelb, unter Zusatz von etwas Alkohol (§. 138. 5.)] und verfährt erst mit der so erhaltenen Lösung nach (134).

§. 195 *).

(Abscheidung und Ermittelung der durch kohlensaures Ammon bei Gegenwart von Salmiak fällbaren Oxyde der Gruppe II: Baryt, Strontian, Kalk.)

Bevor man die Untersuchung fortsetzt, erwägt man, ob es sich um eine gewöhnliche Analyse handelt oder um eine ganz genaue, bei der auch ganz kleine Spuren alkalischer Erden nicht übersehen werden dürfen. Für gewöhnliche Analysen genügt das Verfahren A., für ganz genaue ist die Methode B. zu befolgen.

A. Verfahren für gewöhnliche Analysen.

162 Man setzt zu einem Pröbchen der Flüssigkeit, in welcher Ammon und Schwefelammonium keinen Niederschlag hervorgebracht haben (135) oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist, Salmiak, wenn noch kein Ammonsalz in der Flüssigkeit vorhanden ist, dann kohlensaures Ammon und etwas Ammon und erwärmt eine Zeit lang sehr gelinde (nicht zum Kochen).

1. Es entsteht kein Niederschlag: Abwesenheit irgend grösserer Mengen von Baryt, Strontian und Kalk. — Man fügt, um auch Spuren derselben zu entdecken, zu einer zweiten Probe etwas schwefelsaures Ammon (durch Uebersättigung von verdünnter Schwefelsäure mit Ammon zu bereiten), entsteht eine

*) Vergl. hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte.

Trübung, so werden dadurch Spuren von Baryt angezeigt, — zu einer dritten Probe setzt man etwas Ammon und oxalsaures Ammon, trübt sich die Flüssigkeit, vielleicht erst nach einigem Stehen, so sind Spuren von Kalk zugegen. — Man verfährt mit dem ganzen Reste der Flüssigkeit nach §. 196, nachdem man zuvor etwaige Baryt- oder Kalkspuren durch die Reagentien entfernt hat, welche zu ihrer Auffindung dienten.

2. Es entsteht ein Niederschlag: Anwesenheit von Kalk, Baryt oder Strontian. Man verfährt mit der ganzen Flüssigkeit, von welcher man ein Theilchen mit Ammon und kohlensaurem Ammon geprüft hat, wie mit der Probe, filtrirt den entstehenden Niederschlag nach gelindem Erwärmen ab, prüft Proben des Filtrats auf noch darin möglichenfalls vorhandene Spuren von Baryt und Kalk mit schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon, entfernt etwa gefundene mit Hülfe dieser Reagentien und verfährt mit der so von Baryt, Strontian und Kalk vollkommen befreiten Flüssigkeit zur Prüfung auf Magnesia nach §. 196. Den durch kohlensaures Ammon erzeugten Niederschlag aber wäscht man aus, löst ihn in möglichst wenig verdünnter Salzsäure, verdampft die Lösung im Wasserbade zur Trockne, behandelt einen kleinen Theil des Rückstandes mit wenig Wasser, filtrirt wenn nöthig und setzt zu dieser, freie Säure nicht oder kaum mehr enthaltenden und concentrirten Lösung das gleiche Volumen Gypssolution. 163

a. *Es entsteht dadurch* auch nach längerer Zeit *kein Niederschlag:* Abwesenheit von Baryt und Strontian *). Anwesenheit von Kalk. Zur Ueberzeugung kocht man den Rest des Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon, filtrirt und prüft mit oxalsaurem Ammon.

b. *Es entsteht durch Gypslösung ein Niederschlag.*

α. *Er entsteht sogleich:* zeigt Baryt an; zugleich kann noch Strontian und Kalk zugegen sein. 164

Man digerirt den Rest des Abdampfungsrückstandes mit starkem Weingeist, giesst die Lösung von dem ungelöst gebliebenen Chlorbaryum ab, verdünnt sie mit der gleichen Menge Wasser, versetzt sie mit einigen Tropfen Kieselfluorwasserstoffsäure (welche die kleine Menge Baryt, die sich in der Form von Chlorbaryum gelöst hatte, ausfällt), lässt längere Zeit stehen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure und weiterem Weingeist. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so ist Strontian oder Kalk,

*) Sehr geringe Strontianspuren lassen sich auf diesem Wege nicht mehr ent-ken, da ja der schwefelsaure Strontian nicht unlöslich, sondern nur sehr schwer ich ist. In Betreff der Nachweisung auch der kleinsten Strontianmengen vergl. ier §. 99.

oder so sind beide zugegen. Man filtrirt den Niederschlag nach einiger Zeit ab und prüft ihn nach S. 126 u. 127 auf Strontian und Kalk, wobei zu bemerken, dass die Trennung der schwefelsauren Salze durch Kochen mit einer Lösung von schwefelsaurem Ammon für gewöhnliche Fälle genügt, während bei sehr feinen Untersuchungen die salpetersauren Salze durch Aether-Weingeist zu trennen sind und der darin unlösliche Rückstand spectralanalytisch zu prüfen ist.

165 β. *Er entsteht erst nach einiger Zeit:* zeigt die Abwesenheit des Baryts, die Anwesenheit des Strontians an. — Man kocht den Rest des Abdampfungsrückstandes mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Ammon in nicht zu geringer Menge unter Erneuerung des verdampfenden Wassers und unter Zusatz von Ammon, so dass die Flüssigkeit alkalisch bleibt, einige Zeit hindurch. Man filtrirt alsdann von dem ungelöst gebliebenen schwefelsauren Strontian ab und prüft das Filtrat auf Kalk mit oxalsaurem Ammon.

B. Verfahren für ganz genaue Analysen.

166 Da die Abscheidung des Baryts, Strontians und Kalks mittelst kohlensauren Ammons durch grössere Mengen von Ammonsalzen beeinträchtigt wird, so müssen solche, falls sie ursprünglich vorhanden oder durch die vorhergehenden Operationen in die Flüssigkeit gebracht worden sind, entfernt werden, bevor man auf alkalische Erden prüft. Man verdampft daher entweder die mit Ammon und Schwefelammonium mit negativem Resultate geprüfte Flüssigkeit (135) geradezu zur Trockne oder man erhitzt die Flüssigkeit, welche von dem durch Ammon und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage abfiltrirt worden ist, mit Salzsäure einige Zeit zum Kochen, filtrirt den Schwefel ab und verdampft dieses Filtrat zur Trockne. Man entfernt im einen wie im anderen Falle die Ammonsalze durch Erhitzen, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, fügt Wasser und Ammon zu, filtrirt und verfährt nun mit diesem Filtrate nach (162).

§. 196.

(Prüfung auf Magnesia.)

Von der Flüssigkeit, in welcher kohlensaures, schwefelsaures und oxalsaures Ammon keine Niederschläge hervorgebracht haben (162), oder die von den entstandenen abfiltrirt ist (163), nimmt man eine Probe, fügt, wenn ein Ammonsalz noch nicht vorhanden, Chlorammonium,

ann **Ammon und etwas phosphorsaures Natron** zu, reibt, ofern nicht sogleich ein Niederschlag entsteht, die laswände mit einem Glasstabe gelinde und lässt einige eit stehen.

1. **Es entsteht kein Niederschlag**: Abwesenheit der Magnesia. 167
   Man geht zu §. 197 über.
2. **Es entsteht ein krystallinischer Niederschlag**: Anwesenheit der **Magnesia**. Zur Prüfung auf Alkalien geht man zu §. 197 über. Phosphorsaure Ammon-Magnesia ist immer krystallinisch, erhält man daher durch phosphorsaures Natron einen geringen flockigen Niederschlag, so ist man nicht berechtigt auf Magnesia zu schliessen. Der geringe flockige Niederschlag, welcher hier zuweilen erhalten wird, kann phosphorsaure Thonerde sein. Man bekommt ihn dann, wenn Thonerde anwesend war und man beim Ausfällen der Oxyde der dritten und vierten Gruppe einen zu grossen Ammonüberschuss angewandt hat. Sein Auftreten ist durch den Umstand bedingt, dass phosphorsaure Thonerde in Ammonflüssigkeit unlöslicher ist als Thonerdehydrat. Phosphorsaure Thonerde unterscheidet sich von phosphorsaurer Ammonmagnesia durch ihre Unlöslichkeit in Essigsäure. Man behandele daher einen durch phosphorsaures Natron erhaltenen flockigen Niederschlag zur Sicherstellung, ob Magnesia vorhanden, nach dem Abfiltriren mit etwas Essigsäure, filtrire und versetze das Filtrat, welches durch schwefelsaures und oxalsaures Ammon nicht getrübt werden darf, mit Ammon und einigen Tropfen phosphorsauren Natrons. Ist Magnesia vorhanden, so erhält man jetzt einen krystallinischen Niederschlag.

§. 197.

Prüfung auf Kali und Natron.

Zur Prüfung auf Kali und Natron können folgende Flüssigkeiten orliegen:

1. **Bei Abwesenheit von organischen Substanzen:**
   a. der Rest der mit negativem Resultate auf Magnesia geprüften Lösung (§. 196. 1).
   b. der Rest der mit positivem Resultate auf Magnesia geprüften Lösung (§. 196. 2).
2. **Bei Anwesenheit von organischen Substanzen**: das in (161) aufbewahrte Drittel der Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag hervorgebracht hat (110) oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (112).

Je nachdem eine oder die andere dieser Flüssigkeiten vorliegt, wird eine verschiedene vorbereitende Behandlung nothwendig.

168 α. Fall 1. a.

Man verdampft eine Probe der in §. 196. 1. mit negativem Resultate auf Magnesia geprüften Lösung (zweckmässig in der Höhlung eines Platintiegeldeckels) zur Trockne und glüht gelinde. Bleibt kein Rückstand, so ist Kali und Natron nicht vorhanden. Man geht zu §. 198 über. Bleibt ein Rückstand, so behandelt man den ganzen Rest der Flüssigkeit wie diese Probe und verfährt mit dem so von Ammonsalzen befreiten Rückstand nach (169).

β. Fall 1. b.

Man verdampft den Rest der in §. 196. 2. mit positivem Resultate auf Magnesia geprüften Flüssigkeit zur Trockne, glüht, bis alle Ammonsalze entfernt sind, erhitzt den Rückstand mit etwas Wasser und setzt einige Tropfen Chlorbaryum zu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so fügt man noch ein wenig mehr Chlorbaryum hinzu, bis alles dadurch Fällbare ausgefällt ist, dann unter fortwährendem Erhitzen aus Barytkrystallen bereitetes Barytwasser oder etwas dünne, durch wiederholtes Ausziehen mit Wasser von allen Alkalispuren befreite Kalkmilch, bis Curcumapapier stark gebräunt wird. Nach einigem Kochen filtrirt man ab, setzt zum Filtrat mit etwas Ammon versetztes kohlensaures Ammon in geringem Ueberschusse, erwärmt eine Zeit lang gelinde, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, und glüht gelinde, bis alle Ammonsalze verjagt sind. Bleibt kein Rückstand, so ist Kali und Natron nicht zugegen. Man geht zu §. 198 über. Bleibt ein Rückstand, so verfährt man damit nach (169).

γ. Fall 2.

Die hier in Betracht kommende Flüssigkeit, welche organische Substanzen und möglichen Falles noch alle im Eingange des §. 194 genannten Basen und Salze, sowie alle alkalischen Erden enthalten kann, verdampft man zunächst in einer Porzellanschale zur Trockne, befeuchtet alsdann den Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure, erhitzt unter einem guten Dunstabzuge oder im Freien, bis diese grösstentheils verdampft ist, fügt nach dem Erkalten Wasser zu, filtrirt, versetzt das erhitzte Filtrat mit Chlorbaryum so lange noch ein Niederschlag entsteht, dann mit Barytwasser oder Kalkmilch und verfährt im Uebrigen wie in β (Fall 1. b.) angegeben.

169 Der von Ammonsalzen befreite in α, β oder γ erhaltene Rückstand kann, da er in der Regel noch kleine Antheile von alkalischen Erden enthält, nicht direct auf Kali oder Natron geprüft werden. Man löse ihn daher in wenig Wasser, füge etwas Ammon, dann etwas kohlensaures Ammon zu und erwärme eine Zeit lang gelinde. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man. Dieses Filtrat oder die klar gebliebene Flüssigkeit verdampft man jetzt wiederum zur Trockne und glüht ganz

linde, um die geringe Menge von Ammonsalzen zu entfernen. Bleibt ch jetzt ein Rückstand, so ist Kali oder Natron zugegen. Man löst nselben in ganz wenig Wasser, worin er sich klar lösen muss*), und ingt die Hälfte der Flüssigkeit auf ein Uhrglas, während man die dere Hälfte in dem Porzellanschälchen lässt.

aa. Zu der letzteren setzt man einige Tropfen *Platinchloridlösung.* 170
Entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein gelber krystallinischer Niederschlag, so ist Kali zugegen. Entsteht kein Niederschlag, so lässt man die Flüssigkeit in gelinder Wärme eintrocknen und behandelt den Rückstand mit sehr wenig Wasser (wenn nur Chlormetalle zugegen sind, noch besser mit einer Mischung von Wasser und Weingeist). Die kleinsten Spuren von Kali geben sich alsdann dadurch zu erkennen, dass eine geringe Menge eines schweren, gelben Pulvers ungelöst bleibt (§. 89. 3.). — Bei Anwesenheit eines Jodmetalles wird die Entdeckung des Kalis durch Platinchlorid beeinträchtigt (§. 92); man prüft daher in solchem Falle auf Kali besser mit saurem weinsteinsaurem Natron.

bb. Zu der anderen Hälfte fügt man, nachdem man ihre Reaction 171
geprüft und eventuell freie Säure durch kohlensaures Kali neutralisirt hat, etwas *antimonsaures Kali.* Entsteht dadurch sogleich oder nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, so ist Natron zugegen. Die völlige Abwesenheit von Natron kann man erst dann mit Gewissheit annehmen, wenn auch nach zwölf Stunden keine Kryställchen von antimonsaurem Natron entstanden sind. In Betreff der Krystallform des Niederschlages und der bei der Prüfung zu beachtenden Vorsichtsmaassregeln vergleiche man §. 90. 2.

§. 198.

(Prüfung auf Ammon.)

Es bleibt jetzt noch die Prüfung auf Ammon übrig. 172
ı reibt etwas des zu untersuchenden Körpers, oder, wenn eine ssigkeit vorliegt, einen Theil derselben mit einem Ueberschusse von khydrat und nöthigenfalls etwas Wasser zusammen. Riecht das veichende Gas nach Ammoniak, bläut es feuchtes geröthetes Lackmusier, und entstehen weisse Nebel, wenn man ein mit Salzsäure beıhtetes Stäbchen ins Glas senkt, so ist Ammon zugegen. Am emdlichsten ist die Probe, wenn man das Zusammenreiben in einem

*) Wäre dies nicht der Fall, so müsste die oben beschriebene Reinigung von ːn der alkalischen Erden nochmals wiederholt werden.

kleinen Becherglase vornimmt und dieses mit einer Glasplatte bedeckt, an deren Unterseite sich ein Stückchen feuchten Curcumapapiers oder feuchten gerötheten Lackmuspapiers befindet.

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren *).

§. 199.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

173 Man überlegt vor Allem, welche Säuren überhaupt mit den gefundenen Basen in Wasser lösliche Verbindungen bilden, und nimmt bei der folgenden Prüfung darauf Rücksicht. Anfängern wird dabei die im Anhang IV. mitgetheilte Tabelle gute Dienste leisten. — Da der im Folgenden angegebene Gang am leichtesten und sichersten zum Ziele führt, wenn die Säuren nur an Alkalien gebunden sind, so erscheint es meist zweckmässig, vor der Prüfung auf Säuren vorhandene sonstige Metalle erst durch kohlensaures Natron unter Erhitzen auszufällen und dann das Filtrat zu untersuchen.

1. **Die Säuren des Arsens**, sowie **Kohlensäure**, an Metalle oder Wasserstoff gebundenen **Schwefel**, **Chromsäure**, **Ferridcyanwasserstoffsäure** und **Kieselsäure** wird man in der Regel schon beim Aufsuchen der Basen erkannt haben, siehe (20), (67) und (68). Chromsäure gibt sich ausserdem leicht durch die gelbe oder rothgelbe Farbe der Lösung zu erkennen. Im Zweifelsfalle prüft man darauf mit essigsaurem Bleioxyd unter Zusatz von Essigsäure (§. 138. 8.) oder — wenn es sich um sehr geringe Spuren handelt — mit Blauholzabkochung (§. 138. 12.).

174 2. Man prüft die Reaction der Flüssigkeit und macht, wenn dieselbe nicht neutral reagirt, eine grössere Probe mit Salpetersäure oder mit Ammon genau neutral. Sollte hierbei ein Niederschlag entstehen, etwa von Kieselsäure, von Magnesiahydrat etc., so ist derselbe abzufiltriren. Entwickelt sich beim Neutralisiren Kohlensäure, so ist diese durch Aufkochen zu entfernen. Von dieser Flüssigkeit werden vier Proben verwandt zu 3, 4, 7 und 8.

175 3. Von der in 2. besprochenen neutralen, klaren Lösung versetzt man eine Probe mit Chlorbaryum, oder, wenn die Lösung Blei, Silber oder Quecksilberoxydul enthält, mit salpetersaurem Baryt.

*) Vergleiche hierzu die Erklärung im dritten Abschnitte.

a. **Es entsteht kein Niederschlag**: Abwesenheit der Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, arsenigen und Arsensäure, wie auch grösserer Mengen von Borsäure und Fluorwasserstoffsäure *). Man geht zu (176) über.

b. **Es entsteht ein Niederschlag.** Man verdünnt die Flüssigkeit und setzt Salzsäure, beziehungsweise Salpetersäure, zu; löst sich der Niederschlag nicht oder nicht ganz, so ist **Schwefelsäure** vorhanden.

4. Zu einer weiteren Probe der neutralen, klaren Lösung (siehe 2) setzt man salpetersaures Silberoxyd. 176

a. **Es entsteht kein Niederschlag**: Man geht zu (181) über, denn es ist weder Chlor, Brom, Jod, Cyan **), Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefelwasserstoff, noch auch Phosphorsäure, Arsensäure, arsenige Säure, Chromsäure, Oxalsäure, Kieselsäure und, wenn die Lösung nicht zu verdünnt war, auch keine Borsäure zugegen.

b. **Es entsteht ein Niederschlag**: Man beobachtet die Farbe ***), setzt alsdann Salpetersäure zu und schüttelt. 177

α. *Der Niederschlag löst sich vollkommen auf:* Man geht zu (181) über, denn es ist weder Chlor, noch Brom, Jod, Cyan, Ferro- und Ferridcyan, noch auch Schwefelwasserstoff vorhanden.

β. *Es bleibt ein Rückstand:* er deutet auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferro- oder Ferridcyan, und, wenn er schwarz oder schwärzlich ist, auf **Schwefelwasserstoff** oder ein lösliches **Schwefelmetall**. — Die Gegenwart des Schwefels lässt sich nöthigenfalls durch Vermischen einer weiteren Probe der ursprünglichen Lösung mit einer Lösung von Bleioxyd in Natronlauge leicht bestätigen. 178

aa. Man prüft eine neue Probe der ursprünglichen oder mit kohlensaurem Natron ausgefällten Flüssigkeit auf **Jod** und nachher auf **Brom** nach der S. 277, Abs. 2 angegebenen Methode. Vergl. aber auch cc.

bb. Man prüft eine kleine Probe der in aa. genannten Flüssigkeit mit Eisenchlorid auf **Ferrocyan**, eine 179

---

*) Bei Anwesenheit grösserer Mengen eines Ammonsalzes in der Lösung verliert [dies]er Schluss an Schärfe, weil Ammonsalze auf die Barytsalze der meisten der oben [ge]nannten Säuren (nicht auf schwefelsauren Baryt) einen mehr oder weniger lösen[de]n Einfluss ausüben.

**) Dass das Cyan im Cyanquecksilber durch salpetersaures Silberoxyd nicht angezeigt wird, wurde (73) erwähnt.

***) Chlor-, Brom-, Cyan- und Ferrocyansilber, oxalsaures, kieselsaures und borsaures Silberoxyd sind weiss, Jodsilber, dreibasisch phosphorsaures und arsenigsaures Silberoxyd sind gelb, arsensaures Silberoxyd und Ferridcyansilber sind braunroth, chromsaures Silberoxyd purpurroth, Schwefelsilber schwarz.

zweite (sofern die Farbe des Silberniederschlages dazu Veranlassung gibt) mit einer, durch Erwärmen eines Drahtstiftchens mit verdünnter Schwefelsäure frisch bereiteten, Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul auf Ferridcyan. (Bei beiden Proben muss, wenn die ursprüngliche Lösung alkalisch war, etwas Salzsäure hinzugesetzt werden.)

cc. Cyan, wenn es in Form eines in Wasser löslichen einfachen Cyanalkalimetalles zugegen ist, lässt sich gewöhnlich schon durch den Geruch nach Blausäure erkennen, welchen die Substanz schon so, stärker bei Zusatz von ein wenig verdünnter Schwefelsäure zeigt. — Im Falle Ferrocyan oder Ferridcyan nicht zugegen ist, lässt sich das Cyan in der in aa. genannten Flüssigkeit nach §. 155. 6. entdecken. In Betreff der Entdeckung, falls diese zugegen sind, vergl. §. 157 und §. 226.

Da Cyanwasserstoffsäure die Nachweisung des Jods und Broms mittelst salpetriger Säure, beziehungsweise Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff, aufs Wesentlichste beeinträchtigt, so kann bei Anwesenheit von Cyan aus in aa. erhaltenen negativen Prüfungsresultaten nicht auf die Abwesenheit von Jod und Brom geschlossen werden. Man muss vielmehr in dem Falle zu deren Nachweis das Cyan erst zerstören und zu dem Behufe so verfahren, wie es in §. 157 vorgeschrieben ist.

180 dd. Im Falle Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel nicht zugegen sind, war der durch Salpetersäure nicht gelöste Niederschlag Chlor-Silber.

War dagegen von den übrigen Körpern einer oder der andere zugegen, so wird zuweilen eine besondere Prüfung auf Chlor nothwendig, nämlich dann, wenn man aus den Mengenverhältnissen der Niederschläge die Anwesenheit des Chlors noch nicht mit Sicherheit erschliessen kann*). In diesen seltenen Fällen bedient man sich einer der S. 277 angegebenen Methoden.

181 5. Chlorsäure erkennt man an der Gelbfärbung, welche eintritt, wenn man ein wenig der festen Substanz auf einem Uhrglase in etwas concentrirte Schwefelsäure einträgt (§. 160. 7.)

6. Auf Salpetersäure prüft man eine Probe der ursprünglichen Lösung mit Eisenvitriol und Schwefelsäure (§. 159. 6.). Durch

*) Erhält man z. B. mit Silberlösung einen reichlichen, in Salpetersäure unlöslichen Niederschlag, während die weitere Prüfung nur Spuren von Jod oder Brom ergab, so ist die Gegenwart des Chlors schon an und für sich erwiesen.

die Anwesenheit von einigen anderen Säuren wird diese Reaction beeinträchtigt oder verhindert. Wären solche — namentlich Chlorsäure, Chromsäure, Jodwasserstoff oder Bromwasserstoff — zugegen, so sind sie zunächst zu zerstören oder zu entfernen. In Betreff der Chlorsäure geschieht dies durch Glühen (§. 161 fast am Schlusse), Chromsäure reducirt man mit schwefliger Säure und fällt das Chromoxyd durch Ammon. — Jodwasserstoffsäure und Bromwasserstoff lassen sich durch schwefelsaures Silberoxyd entfernen.

Es bleiben jetzt noch die Untersuchungen auf *Phosphorsäure*, *Borsäure*, *Kieselsäure* und *Oxalsäure*, sowie die auf *Fluorwasserstoff* übrig.

Auf die vier ersten Säuren braucht man nur dann zu prüfen, wenn sowohl Chlorbaryum als salpetersaures Silberoxyd in neutraler Lösung Niederschläge hervorgebracht haben. Vergleiche übrigens die Anmerkung zu (175).

7. Auf *Phosphorsäure* prüft man, indem man zu einer Probe der 182
neutralen Lösung (siehe 2) Ammon im Ueberschusse, dann Salmiak und schwefelsaure Magnesia setzt (§. 142. 7.). Sehr geringe Mengen von Phosphorsäure findet man am leichtesten mit Molybdänsäure (§. 142. 10.). Ist Arsensäure zugegen, so scheidet man solche — gleichgültig, welche Prüfungsmethode man anwenden will — erst durch Ausfällung der angesäuerten, auf etwa 70° C. erhitzten Lösung mittelst Schwefelwasserstoffgases ab.

8. Zur Vorprüfung auf *Oxalsäure* und *Fluorwasserstoffsäure* setzt man Chlorcalcium zu einer neuen Probe der in 2. dargestellten neutralen Lösung und, im Falle ein Niederschlag entsteht, Essigsäure. Erhält man keinen Niederschlag oder löst sich ein entstandener in Essigsäure leicht, so sind Oxalsäure und Fluorwasserstoff nicht vorhanden; im anderen Falle hat man, wenn man daraus auch noch nicht auf die Anwesenheit einer dieser Säuren schliessen kann, doch Grund darauf zu untersuchen. Man prüft alsdann Proben der ursprünglichen Substanz nach §. 145. 7. auf Oxalsäure, nach §. 146. 5. auf Fluor.

9. Auf *Borsäure* prüft man, nach schwachem Ansäuern einer Probe 183
der ursprünglichen oder event. mit kohlensaurem Natron ausgefällten Lösung mit Salzsäure, mittelst Curcumapapiers (144. 6.). Da Chlorsäure, Chromsäure und Jodwasserstoff die Reaction beeinträchtigen oder verhindern, so sind diese, sofern sie anwesend sein sollten, vor der Prüfung auf Borsäure zu zerstören oder zu entfernen (vergl. §. 199. 6.).

0. Sollte man *Kieselsäure* bei der Prüfung auf Basen noch nicht gefunden haben, so säuert man eine Probe mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Salzsäure (150. 2.).

Zusammengesetzte Verbindungen.

A. 1. In Wasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 200.

184 1. Die Prüfung auf die anorganischen Säuren, einschliesslich der Oxalsäure, wird in der in §. 199 beschriebenen Weise vorgenommen. — Da die weinsteinsauren und citronensauren Salze des Baryts und Silberoxyds in Wasser unlöslich oder wenigstens schwerlöslich sind, so kann Weinsteinsäure und Citronensäure nur dann zugegen sein, wenn sowohl Chlorbaryum als salpetersaures Silberoxyd in der neutralen Flüssigkeit Niederschläge erzeugt haben, doch hat man auch bei dieser Folgerung darauf zu achten, dass die genannten Salze in Ammonsalzsolutionen etwas löslich sind.

Zur Prüfung auf die organischen Säuren benutzt man im Wesentlichen die nach (173) und (174) von den Basen der Gruppen II, III, IV, V und VI befreite, neutrale kohlensäurefreie Lösung. Lassen sich die Basen durch kohlensaures Natron nicht oder nicht vollständig entfernen, wie dies bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Säuren oft der Fall ist, so vollbringt man die Abscheidung nach den im Eingange des §. 184 beschriebenen Methoden. Wo nicht die so vorbereitete, sondern die ursprüngliche wässerige Lösung genommen werden soll, wird dies ausdrücklich angegeben.

185 2. Man macht eine Probe der hinlänglich concentrirten Flüssigkeit mit Ammon schwach alkalisch, setzt etwas Salmiak, dann Chlorcalcium in nicht zu geringer Menge zu, schüttelt tüchtig und lässt etwa zwei Stunden stehen.

a. Es entsteht weder sogleich, noch nach längerer Zeit ein Niederschlag: Abwesenheit der Weinsteinsäure. Man geht zu (186) über.

b. Es entsteht sogleich oder nach einiger Zeit ein Niederschlag. Man filtrirt denselben ab, bewahrt das Filtrat zur weiteren Untersuchung nach (186) auf und wäscht aus.

Den Niederschlag, der — weil er auch von phosphorsaurem, oxalsaurem etc. Kalk herrühren kann — noch keineswegs auf die Anwesenheit von Weinsteinsäure schliessen lässt, digerirt und schüttelt man mit Natronlauge ohne zu erwärmen, verdünnt alsdann mit etwas Wasser, filtrirt ab und kocht das Filtrat eine Weile. Scheidet sich dadurch ein Niederschlag aus, so lässt derselbe auf Weinsteinsäure schliessen. Man filtrirt ihn heiss ab und unterwirft ihn der in §. 163. 8. angegebenen Prüfung mit Ammon und salpetersaurem Silberoxyd.

3. Man vermischt die Flüssigkeit, in der Chlorcalcium keinen Niederschlag hervorgebracht hat, oder die von dem entstandenen abfiltrirt ist (in welchem letzteren Falle man noch etwas Chlorcalcium hinzufügt), mit etwa drei Raumtheilen Alkohol und lässt einige Stunden bei möglichst niederer Temperatur stehen. 186

a. Es entsteht kein Niederschlag. Abwesenheit der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure. Man geht zu (190) über. 187

b. Es entsteht ein Niederschlag. Man filtrirt ihn ab, verfährt mit dem Filtrat nach (190), mit dem Niederschlag aber, nachdem man ihn mit etwas Weingeist ausgewaschen hat, folgendermaassen: 188

Man löst ihn in wenig verdünnter Salzsäure auf dem Filter auf, setzt zum Filtrat Ammon bis zur alkalischen Reaction und erhitzt es alsdann eine Zeit lang zum Kochen.

α. Es bleibt klar: Abwesenheit der Citronensäure. Man setzt der Flüssigkeit, welche noch alkalisch sein muss, wieder Alkohol zu, lässt einige Stunden bei möglichst niederer Temperatur stehen, filtrirt den Niederschlag, welcher äpfelsauren und bernsteinsauren Kalk enthalten kann, ab, wäscht ihn mit etwas Weingeist aus, trocknet ihn bis aller Weingeist entfernt ist*), entfernt ihn vom Filter, löst ihn in einem Porzellanschälchen in etwa 2 CC. starker Salpetersäure (von etwa 1,35 specif. Gewichte), verdampft im Wasserbade zur Trockne, übergiesst den Rückstand wieder mit 2 CC. derselben Salpetersäure, verdampft wiederum zur Trockne und wiederholt dieses Abdampfen mit 2 CC. Salpetersäure noch ein drittes Mal. Hierbei bleibt etwa vorhandene Bernsteinsäure unverändert, während etwa anwesende Aepfelsäure unter Entwickelung von Kohlensäure in Oxalsäure übergeht. Den Rückstand kocht man mit einer etwas im Ueberschusse zugesetzten Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt, säuert eine Probe mit Essigsäure

*) Aus der Einwirkung von Salpetersäure auf zurückgebliebenen Alkohol würde ch Oxalsäure entstehen.

an und setzt einige Tropfen Chlorcalciumlösung zu. Entsteht ein weisser Niederschlag von oxalsaurem Kalk, so lässt derselbe auf Aepfelsäure schliessen. Auf Bernsteinsäure prüft man in dem Falle, indem man den Rest der alkalischen Lösung mit Salzsäure fast neutralisirt, die noch schwach alkalische Lösung mit etwas im Ueberschusse zugesetztem Chlorcalcium unter Erhitzen ausfällt, filtrirt und das Filtrat mit Weingeist vermischt. Ein entstehender Niederschlag veranlasst auf Bernsteinsäure weiter zu prüfen. Suspendirt man den mit Weingeist ausgewaschenen Niederschlag in etwas Wasser, fügt verdünnte Schwefelsäure zu, schüttelt wiederholt mit Aether aus und destillirt den Aether ab, so erhält man die Bernsteinsäure als Hydrat (S. 304). — Ist aus Aepfelsäure gebildete Oxalsäure nicht zugegen gewesen, so kann man den Rest der alkalischen Lösung auch mit Salzsäure genau neutralisiren und auf Bernsteinsäure mit Eisenchlorid prüfen (§. 168. 5.)*).

189 *β*. Es entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag: Anwesenheit von Citronensäure. Man filtrirt kochend ab und verfährt mit dem Filtrate zur Prüfung auf Aepfelsäure und Bernsteinsäure wie im Falle *α*. — Um ganz gewiss zu sein, dass der entstandene Niederschlag citronensaurer Kalk ist, löst man denselben zweckmässig nochmals in etwas Salzsäure, erhitzt, übersättigt wieder mit Ammon und kocht, wodurch der Niederschlag aufs Neue entstehen muss (vergl. §. 164. 3.).

190 4. Zum Filtrat von (188) oder zu der Flüssigkeit, in welcher beim Vermischen mit Alkohol kein Niederschlag entstand (187), setzt man, nachdem der Alkohol durch Erhitzen verjagt worden ist, und nachdem man genau mit Salzsäure neutralisirt hat, Eisenchlorid. Entsteht violette Färbung, so ist Salicylsäure zugegen, entsteht ein Niederschlag, so lässt derselbe auf Benzoësäure schliessen. Man filtrirt zu weiterer Ueberzeugung ab, digerirt und erhitzt den ausgewaschenen Niederschlag mit Ammon im Ueberschusse, filtrirt ab, verdampft das Filtrat fast zur Trockne und prüft mit Salzsäure auf Benzoësäure (§. 169. 2.). Dieselbe kann man bei Abwesenheit von Salicylsäure in der Regel auch in der ursprünglichen Substanz dadurch leicht erkennen, dass man ein Theilchen geradezu in verdünnte Salzsäure einträgt. Die Benzoësäure bleibt hierbei ungelöst. Man filtrirt sie ab und erhitzt auf Platinblech (169. 1.).

*) In Betreff anderer Methoden zur Trennung der Aepfelsäure von der Bernsteinsäure vergl. Barfoed (Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 409).

5. **Man verdampft einen Theil der ursprünglichen wässerigen Lösung, nachdem sie, im Falle saurer Reaction, zuvor mit Natron gesättigt worden ist, zur Trockne, und übergiesst diesen Rückstand, oder, wenn man die ursprüngliche Substanz trocken hat, ein Theilchen derselben mit etwas Alkohol in einem Probirröhrchen, setzt etwa die gleiche Menge (dem Volumen nach) concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt zum Kochen. Entwickelt sich ein Geruch nach Essigäther, der sich meist bei oder nach dem Erkalten, wenn man umschüttelt, am deutlichsten erkennen lässt, so ist Essigsäure zugegen *).** 191

6. **Auf Ameisensäure prüft man, indem man eine Probe der nach (184) vorbereiteten Lösung mit Salzsäure eben ansäuert und mit Quecksilberchloridlösung erhitzt. Weisse Trübung durch Ausscheidung von Quecksilberchlorür lässt Ameisensäure erkennen (§. 173. 6.). — Man überzeugt sich weiter von ihrer Gegenwart durch salpetersaures Silberoxyd und durch salpetersaures Quecksilberoxydul (§. 173. 4. und 5.) *).** 192

Zusammengesetzte Verbindungen.

2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

I. Bei Abwesenheit organischer Säuren.

§. 201.

Bei diesen Verbindungen hat man auf alle Säuren, mit Ausnahme er Chlorsäure, Rücksicht zu nehmen. — Cyanverbindungen und Silite werden nicht nach diesem Gange untersucht (vgl. §. 204 u. 205).

1. **Kohlensäure, Schwefel (in Form von Schwefelmetallen), arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure hat man bereits bei der Auflösung und beim Aufsuchen der Basen, Salpetersäure beim Glühen im Glasröhrchen (8) erkannt.** 193

---

*) Bei Anwesenheit von Chromsäure oder Chlorsäure lassen sich Essigsäure und meisensäure in oben angegebener Weise nicht entdecken. Man versetzt daher bei nwesenheit der ersteren die ursprüngliche Lösung mit etwas Schwefelsäure, dann hüttelt man mit überschüssigem Bleioxyd, filtrirt, setzt zum Filtrate verdünnte hwefelsäure im mässigen Ueberschusse und destillirt. Das Destillat sättigt man mit itron, verdampft fast zur Trockne und prüft den Rest nach (191) und (192). Auch nn organische Säuren der ersten und zweiten Gruppe in grösserer Menge zugegen d, empfiehlt es sich die mit Schwefelsäure versetzte Flüssigkeit zunächst einer Dellation zu unterwerfen. — Bei Anwesenheit von Chlorsäure reducirt man diese h §. 160. 9.

194 2. Man mengt eine Probe der Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensaurem Natronkali, setzt, wenn ein Schwefelmetall zugegen sein sollte, etwas salpetersaures Natron zu, schmelzt bei Abwesenheit reducirbarer Metalloxyde im Platintiegel, bei Anwesenheit solcher im Porzellantiegel, kocht die erkaltete Schmelze mit Wasser, filtrirt und verfährt mit dem Filtrate zur Nachweisung aller mit den Basen verbunden gewesenen Säuren nach §. 199 *).

195 3. Da die phosphorsauren alkalischen Erden wie auch phosphorsaure Thonerde beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nur unvollständig zerlegt werden, so löst man, wenn Thonerde oder alkalische Erden vorhanden sind und Phosphorsäure noch nicht gefunden worden ist, vergl. (160), zweckmässig eine neue Probe in Salpetersäure und prüft auf Phosphorsäure mit Molybdänsäurelösung (§. 142. 10.). Ist Kieselsäure oder Arsensäure zugegen, so bereitet man eine salzsaure Lösung, scheidet die genannten Säuren ab, verdampft die Lösung unter Zusatz von Salpetersäure fast zur Trockne, verdünnt mit salpetersäurehaltigem Wasser und prüft dann mit Molybdänlösung.

4. Auch auf Fluor prüft man, wenn die Untersuchung auf Basen alkalische Erden ergeben hat und Fluor noch nicht gefunden worden ist, vergl. (160), zweckmässig eine besondere Portion nach §. 146. 5.

196 5. Kieselsäure kann man in der in (194) besprochenen Portion nur suchen, wenn das Schmelzen im Platintiegel geschah. Fand es im Porzellantiegel statt, so prüft man eine besondere Probe durch Abdampfen der salzsauren oder salpetersauren Lösung (§. 150. 3.).

6. Zur Prüfung auf Oxalsäure ist eine besondere Probe mit einer Lösung von kohlensaurem Natron zu kochen, vergl. (198). Das alkalische Filtrat säuert man mit Essigsäure an und prüft mit Gypslösung. Entsteht ein weisser, pulveriger Niederschlag, so deutet derselbe auf Oxalsäure. Zur Bestätigung prüft man eine Probe nach §. 145. 7., nachdem nöthigen Falles kohlensaure Salze durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure allein zersetzt sind.

*) War ein Schwefelmetall zugegen, so muss zur Prüfung auf Schwefelsäure eine besondere Portion der Substanz mit Salzsäure erhitzt und das Filtrat nach Wasserzusatz mit Chlorbaryum geprüft werden.

Zusammengesetzte Verbindungen.

2. In Wasser unlösliche, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser lösliche Körper.

Auffindung der Säuren.

II. Bei Anwesenheit organischer Säuren.

§. 202.

1. Die Prüfung auf anorganische Säuren wird vorgenommen nach den Angaben des §. 201. 197
2. Auf Essigsäure prüft man die ursprüngliche Substanz, event. das unter Zusatz von Schwefelsäure erhaltene Destillat, nach §. 172. 7. Vergleiche auch die Anmerkung auf S. 397.
3. Ein Theilchen der Substanz bringt man auf einem Uhrglase mit einer geringen Menge verdünnter Salzsäure zusammen. Bleibt ein Rückstand, so ist dieser nach §. 171 auf Benzoësäure und Salicylsäure zu prüfen. Etwas grössere Mengen derselben lassen sich so am leichtesten entdecken, sehr kleine aber können sich vollständig lösen, weshalb man auch in (198) auf Benzoësäure und Salicylsäure Rücksicht zu nehmen hat.
4. Einen Theil der Substanz kocht man mit einer im starken Ueberschusse zuzusetzenden Lösung von kohlensaurem Natron, der man — wenn sie nicht concentrirt sein sollte — noch etwas festes kohlensaures Natron zusetzt, einige Minuten lang und filtrirt von dem Niederschlage ab. — Man hat jetzt alle organischen Säuren an Natron gebunden in Lösung. Man concentrirt das Filtrat durch Abdampfen, säuert mit Salzsäure an, erhitzt, um die Kohlensäure auszutreiben und verfährt nach (185). Sollten durch Vermittelung organischer Säuren Schwermetalle oder Thonerde in die Lösung übergegangen sein, so sind diese, bevor man auf die organischen Säuren prüft, nach der im Eingange des §. 184 gegebenen Vorschrift zu entfernen. 198

Zusammengesetzte Verbindungen.

B. In Wasser, sowie in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser unlösliche oder schwer lösliche Körper.

Ausmittelung der Basen, Säuren und nichtmetallischen Elemente.

§. 203 *).

199 Unter dieser Rubrik sind folgende Körper und Verbindungen aufzuführen:

Schwefelsaurer Baryt, Strontian und Kalk **),
Schwefelsaures Bleioxyd ***) und Chlorblei †),
Chlorsilber, Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber ††),
Kieselsäure und viele Silicate.
Natürlich vorkommende oder stark geglühte Thonerde und manche Aluminate,
Geglühtes Chromoxyd und Chromeisenstein (Chromoxyd-Eisenoxydul),
Geglühtes und natürlich vorkommendes Zinnoxyd (Zinnstein),
Einige metaphosphorsaure und einige arsensaure Salze,
Fluorcalcium und einige andere Fluorverbindungen,
Schwefel,
Kohle.

Von diesen Substanzen wird man den gesperrt gedruckten häufiger begegnen. Den Silicaten ist, weil sie in der Mineralanalyse eine so wichtige Rolle spielen, noch ein besonderes Capitel (§. 205 bis §. 209) gewidmet.

Man stellt mit der in Wasser und Säuren unlöslichen Substanz zunächst die in a. bis e. genannten Vorprüfungen an, sofern die Menge der Substanz es irgend zulässt. Ist dies nicht der Fall, so geht man

*) Vergleiche hierzu die Bemerkungen im dritten Abschnitte und in Betreff der in Säuren unlöslichen Cyanverbindungen §. 204.

**) Der schwefelsaure Kalk geht theilweise schon in die Wasserlösung und häufig vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung über.

***) Das schwefelsaure Bleioxyd kann vollständig in die durch Säuren bewirkte Lösung übergehen.

†) Chlorblei kann hier nur gefunden werden, wenn der in Säuren unlösliche Niederschlag nicht vollständig mit heissem Wasser ausgewaschen worden ist.

††) Bromsilber, Jodsilber und Cyansilber werden durch Kochen mit Königswasser zerlegt und in Chlorsilber verwandelt, sie können also hier nur gefunden werden, wenn man mit einer Substanz zu thun hat, die — weil sie sich auch in Königswasser nicht löste — geradezu nach §. 203 untersucht wird.

leich zu (205) über, muss aber alsdann die Anwesenheit aller im gange des Paragraphen genannten Körper voraussetzen.

a. Man untersucht genau die physikalische Beschaffenheit der Substanz, um zu erfahren, ob sie gleichartig oder ungleichartig, sandig, feinpulverig, gleichmässig gefärbt, oder aus verschiedenfarbigen Theilchen gemengt ist etc. Sehr gute Dienste leistet hierbei das Mikroskop, auch wohl die Loupe. 200

b. Man erhitzt eine kleine Probe in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen. — Entsteht brauner Dampf und sublimirt Schwefel, so ist solcher zugegen. 201

c. Ist die Substanz schwarz, so deutet dies in den meisten Fällen auf Kohle (Holzkohle, Steinkohle, Knochenkohle, Kienruss, Graphit etc.). Man erhitzt eine kleine Probe auf Platinblech von unten mit dem Löthrohre. Verbrennt die schwarzfärbende Substanz, so war sie Kohle. Graphit (schon an seinem Abfärbungsvermögen leicht zu erkennen) verbrennt nur bei Anwendung von Sauerstoffgas und bei starker Glühhitze vollständig. 202

d. Man erwärmt eine kleine Probe mit einem Stückchen Cyankalium und etwas Wasser einige Zeit, filtrirt und prüft die Hälfte des Filtrates durch Ansäuern mit Salpetersäure, die andere mit Schwefelammonium. Entsteht durch jene ein weisser, durch dieses (vorausgesetzt, dass die Menge des Cyankaliums keine zu grosse war) ein braunschwarzer Niederschlag, so wird dadurch angezeigt, dass die Substanz Silberverbindungen enthält. 203

e. Sofern in d. ein ungelöster Rückstand blieb, wäscht man denselben mit Wasser vollständig aus und betröpfelt ihn sodann, wenn er weiss ist, mit etwas Schwefelammonium. Wird er dadurch schwarz, so sind Bleisalze zugegen. Ist dagegen der Rückstand an und für sich schwarz, so erhitzt man ihn mit einer concentrirten Lösung von schwach saurem essigsaurem Ammon *), filtrirt und prüft das Filtrat mit Schwefelsäure und Schwefelwasserstoff auf Blei **). 204

Nach dem Resultate dieser Vorprüfungen richtet sich jetzt das weitere Verfahren.

a. Bleisalze sind nicht zugegen. Man geht zu (206) über. 205

b. Bleisalze sind zugegen. Man erhitzt die Substanz wiederholt mit einer concentrirten Lösung von schwach saurem essig-

*) Dieselbe bereitet man, indem man Ammoniakflüssigkeit ohne Wasserzusatz mit gsäure versetzt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagirt.

**) Die Anwesenheit des Bleies in Silicaten, z. B. in bleihaltigem Glase, lässt auf diesem Wege nicht erkennen.

saurem Ammon *), bis alles Bleisalz ausgezogen ist. Von dem Filtrate prüft man eine Probe mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, eine zweite und dritte durch Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure und durch Schwefelwasserstoff auf Blei, den Rest nach Zusatz von 20 Thln. Wasser und nach Zufügen von Salpetersäure mit Silberlösung auf Chlor. — Liess essigsaures Ammon einen Rückstand, so wäscht man denselben aus und behandelt ihn nach (206).

206 2. a. Silbersalze sind nicht zugegen. Man geht zu (207) über.

b. Silbersalze sind zugegen. Man digerirt die Substanz, welche bleifrei war oder durch das Ausziehen mit essigsaurem Ammon bleifrei geworden ist, wiederholt mit Cyankalium und Wasser in gelinder Wärme (bei Anwesenheit von Schwefel in der Kälte), bis alles Silbersalz gelöst und entfernt ist. Bleibt ein *Rückstand*, so wäscht man denselben aus und verfährt damit nach (207). — Eine kleine Probe des cyankaliumhaltigen Filtrates prüft man auf Schwefelsäure**), den Rest kann man, falls man von der Anwesenheit des Silbers Bestätigung wünscht, nach genügendem Verdünnen, im Freien oder unter einem guten Dunstabzuge mit Salpetersäure ansäuern. Der entstehende Niederschlag muss, abfiltrirt, ausgewaschen und mit kohlensaurem Natron im Kohlengrübchen geschmolzen, metallisches Silber liefern (§. 115. 8.). — Ob das Silber ursprünglich mit einem Halogen verbunden war, und eventuell mit welchem, prüft man nach (214).

207 3. a. Schwefel ist nicht zugegen. Man geht zu (208) über.

b. Schwefel ist zugegen. Man erhitzt die silber- und bleifreie Substanz in einem bedeckten Porzellantiegel, bis aller Schwefel verjagt ist, und verfährt mit dem Rückstande, wenn ein solcher bleibt, nach (208).

208 4. Man mengt eine grössere Probe der silber-, blei- und schwefelfreien Substanz mit 2 Thln. kohlensaurem Natron, 2 Thln. kohlensaurem Kali und 1 Thl. Salpeter***), erhitzt in einem Platintiegel andauernd, bis der Inhalt ruhig schmilzt, stellt den glühenden Tiegel auf eine dicke, kalte Eisenplatte und lässt erkalten. Es

*) Vergleiche Anmerkung *) auf S. 401.

**) Das im Cyankalium meistens enthaltene kohlensaure Kali kann nämlich eine vollständige oder theilweise Zersetzung etwa vorhandener schwefelsaurer alkalischer Erden veranlasst haben.

***) Der Zusatz von Salpeter ist auch bei weissen Pulvern nützlich, weil derselbe den nachtheiligen Einfluss etwa vorhandenen kieselsauren Bleioxyds auf den Platintiegel aufhebt. — Bei schwarzen Pulvern erhöht man die Menge des Salpeters entsprechend, auf dass vorhandene Kohle möglichst verbrannt, etwa anwesender Chromeisenstein aber besser aufgeschlossen wird.

gelingt hierdurch meist, die geschmolzene Masse als Ganzes aus dem Tiegel zu entfernen. Gelingt dies nicht, so erhitzt man den Tiegel wiederum, bis der Rand des Kuchens im Tiegel anfängt zu schmelzen. Nach vollständigem Erkalten giesst man dann so viel Wasser in den Tiegel, dass der Kuchen gut bedeckt ist und erwärmt eben durch Unterhalten der Flamme. Der Kuchen löst sich dann (wenn der Tiegel keine Beulen hat) sofort los (Stöckmann). Man bringt die geschmolzene Masse (event. den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, weicht den Kuchen mit Wasser auf, erhitzt ihn damit, filtrirt den meist bleibenden Rückstand ab und wäscht ihn so lange aus, bis Chlorbaryum in dem zuletzt ablaufenden Wasser keinen Niederschlag mehr hervorbringt. (Nur die ersten Waschwasser lässt man zum Filtrate ablaufen.)

a. *Die so entstandene Lösung* enthält die Säuren, welche in dem aufgeschlossenen Rückstande enthalten waren. Sie kann aber ausserdem auch solche Basen enthalten, welche in ätzenden Alkalien löslich sind. — Man stellt mit derselben folgende Versuche an: 209

α. Ein Theilchen prüft man nach dem Ansäuern mit Salzsäure mittelst Chlorbaryums auf Schwefelsäure.

β. Ein zweites nach dem Ansäuern durch Salpetersäure mit Molybdänsäure auf Phosphorsäure und Arsensäure (§. 142. 10. und 133. 9.). Erhält man einen gelben Niederschlag, so entdeckt und entfernt man etwaige Arsensäure in einer anderen Probe der Lösung, nachdem man dieselbe mit Schwefelsäure sauer gemacht und im Wasserbade bis auf einen kleinen Rest abgedampft hat, mit Schwefelwasserstoff und prüft dann nochmals auf Phosphorsäure.

γ. Eine Probe prüft man auf Fluor (§. 146. 7.).

δ. Ist die Lösung gelb, so ist Chromsäure zugegen. Ueberzeugung durch essigsaures Bleioxyd in einer mit Essigsäure angesäuerten Probe.

ε. Den Rest säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser. Bleibt ein auch in siedendem Wasser unlöslicher Rückstand, so ist derselbe Kieselsäure. Die salzsaure Lösung prüft man nach dem gewöhnlichen Gange auf die Basen, welche — weil sie sich in ätzenden Alkalien lösen — hier zugegen sein können, vor Allem auf Thonerde. 210

b. *Den in (208) meist erhaltenen Rückstand* erhitzt man mit Salzsäure [Aufbrausen zeigt, dass alkalische Erden in demselben vorhanden sind, — ein ungelöst bleibender Rückstand ist nach (213) zu behandeln] und untersucht die Flüssigkeit auf die 211

darin enthaltenen Basen nach §. 190. — Hat man in (210) viel Kieselsäure gefunden, so ist es zweckmässig, die Lösung des Rückstandes zur Trockne zu verdampfen und die Masse mit Salzsäure und Wasser zu behandeln, auf dass auch die im Rückstande gebliebene Kieselsäure möglichst entfernt werde. In Betreff der in Silicaten etwa vorhandenen Alkalien s. (212).

212 5. Fand sich in 4., dass die in Säuren unlösliche Substanz ein Silicat enthält, so muss eine besondere Portion derselben nach (228) behandelt werden, um zu erforschen, ob das Silicat Alkalien enthält oder nicht.

213 6. Bleibt beim Behandeln des in (208) erhaltenen Rückstandes mit Salzsäure (211) ein Rückstand, so kann derselbe entweder ausgeschiedene Kieselsäure, ein nicht zersetzter Antheil schwefelsauren Baryts oder möglichenfalls ungelöst gebliebenes Zinnoxyd, er kann aber auch Fluorcalcium und, wenn er dunkel gefärbt ist, Chromeisenstein sein, denn die beiden letzteren Verbindungen zersetzen sich bei der in (208) beschriebenen Behandlung nur schwierig. Ich erinnere daher daran, dass Zinnoxyd stets nach §. 130. 11. nachgewiesen und Fluorcalcium leicht durch Schwefelsäure zerlegt werden kann (§. 146. 5.). In Betreff der Aufschliessung von Chromeisenstein aber theile ich mit, dass dieselbe leicht gelingt, wenn man das feine Pulver mit etwa dem achtfachen Gewichte eines Gemenges von 1 Thl. chlorsaurem Kali mit 3 Thln. Natronkalk $1^1/_2$ Stunden lang in einem bedeckten Platintiegel in heller Rothgluth erhält. Die Schmelze enthält das Chrom als durch Wasser ausziehbares chromsaures Alkali. — Wäre neben dem Chromeisenstein Zinnoxyd im Rückstande, so erhielte man dies bei der beschriebenen Operation theils als zinnsaures Alkali in der Wasserlösung der Schmelze, theils — beim Behandeln des in Wasser unlöslichen Rückstandes derselben mit Salzsäure — als Zinnchlorid in der salzsauren Lösung.

214 7. Enthielt der in Säuren unlösliche Rückstand Silber, so hat man noch den Nachweis zu versuchen, ob es schon in der ursprünglichen Substanz in in Säuren unlöslicher Verbindung und eventuell in welcher vorhanden war, oder ob es erst durch die Behandlung beim Auflösen in Chlor-, Brom-, Jod- oder Cyansilber überging. Ich sage, man hat den Nachweis zu versuchen, denn unter Umständen ist er durch eine blosse qualitative Analyse kaum zu erbringen. Man erkennt dies leicht, wenn man bedenkt, dass z. B., falls in einem Gemenge Jodkalium neben Chlorsilber enthalten ist, beim Behandeln mit Wasser Jodsilber und Chlorkalium erhalten werden, — dass Quecksilberjodid und salpetersaures Silberoxyd bei Einwirkung von Wasser salpetersaures Quecksilberoxyd und Jodsilber liefern u. s. w.

Um den Nachweis soweit möglich zu liefern, erschöpft man einen Theil der ursprünglichen Substanz mit siedendem Wasser, dann mit verdünnter Salpetersäure, wäscht den Rückstand mit Wasser aus und prüft nun zunächst eine kleine Probe desselben nach (203) auf Silber. Findet man solches, so ermittelt man den Salzbilder, mit dem es verbunden ist, indem man den Rest des Rückstandes mit fein granulirtem Zink und Wasser unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure unter häufigem Umschütteln behandelt und nach einigen Stunden filtrirt. In der erhaltenen Lösung lässt sich geradezu (nach §. 157) auf Chlor, Brom, Jod und Cyan prüfen. Man kann aber auch zuerst das Zink mit kohlensaurem Natron fällen, um die Halogene in Verbindung mit Natrium zu erhalten.

Zweiter Abschnitt.

Praktisches Verfahren
in besonderen Fällen.

I. Besonderes Verfahren zur Zerlegung in Wasser unlöslicher Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen, sowie von solche enthaltenden, in Wasser unlöslichen gemengten Substanzen*).

§. 204.

215 Da bei der Behandlung von in Wasser unlöslichen Cyanverbindungen, namentlich auch von Ferrocyan-, Ferridcyan- etc. Verbindungen, nach der gewöhnlichen Weise oft so abweichende Erscheinungen eintreten, dass dadurch sehr leicht Irrungen entstehen, da ferner die Auflösung derselben in Säuren oft nur unvollkommen gelingt, so schlägt man, wenn jene zugegen sind**), folgendes Verfahren ein.

1. Man kocht den durch Wasser von allen löslichen Substanzen befreiten Rückstand mit starker Kali- oder Natronlauge, setzt, wenn man einige Minuten gekocht hat, kohlensaures Natron zu und kocht nochmals einige Zeit, filtrirt, im Falle ein Rückstand bleibt, diesen ab und wäscht ihn aus.
    a. Den *Rückstand*, welcher nunmehr frei von Cyan ist (nur bei Anwesenheit von Cyansilber würde er solches noch enthalten), behandelt man nach dem gewöhnlichen Gange und beginnt bei (37).

---

*) Man mache sich, ehe man nach diesem Gange analysirt, vor Allem mit den im dritten Abschnitte der zweiten Abtheilung gegebenen Erläuterungen zu §. 204 bekannt.

**) Ob unlösliche Cyan-, beziehungsweise Ferrocyan- etc. Verbindungen vorliegen, erkennt man in der Regel schon bei der Vorprüfung daran, dass dieselben beim Glühen in der Glasröhre Cyan, zuweilen aber auch nur Stickstoff, wenn Wasser vorhanden auch Cyanwasserstoff und Ammoniak liefern und in der Regel mit Kohle gemengtes oder verbundenes Metall zurücklassen. — Die unlöslichen Ferro- und Ferridcyanmetalle liefern, mit Salzsäure gekocht, meist blaue oder grüne Zersetzungsproducte.

b. Die *Lösung*, welche, wenn Verbindungen zusammengesetzter Cyanradicale (Ferrocyan, Kobaltidcyan etc.) vorhanden waren, diese letzteren in Verbindung mit Alkalimetallen enthält, kann auch anderweitige Säuren, welche beim Kochen mit kohlensaurem Natron von ihren Basen getrennt worden sind, und endlich solche Oxyde enthalten, welche in ätzenden Alkalien löslich sind. 216

α. Man versetzt ein Pröbchen vorsichtig mit Schwefelwasserstoffwasser*).

aa. *Es entsteht kein oder kein bleibender Niederschlag:* Abwesenheit von Zink und Blei, auch von anderen Metallen der vierten und fünften Gruppe (welche durch Vermittelung organischer Materien in die alkalische Lösung übergegangen sein könnten), mit Ausnahme von Quecksilber, dessen Sulfid in dem entstandenen Schwefelnatrium in Lösung bleiben kann. Man geht zu (217) über.

bb. *Es entsteht ein bleibender Niederschlag.* Man fügt zu einem grösseren Theil der alkalischen Lösung (216) tropfenweise Schwefelnatrium, so lange dadurch noch ein Niederschlag hervorgebracht wird, vermeidet aber thunlichst einen irgend erheblichen Ueberschuss. Nach gelindem Erwärmen filtrirt man den Niederschlag ab und verfährt mit dem Filtrate nach (217), den ausgewaschenen Niederschlag aber erhitzt man mit verdünnter Salpetersäure, wobei Quecksilbersulfid, auch schwefelsaures Bleioxyd, zurückbleiben könnte und untersucht die Lösung auf Metalle der fünften und vierten Gruppe nach dem gewöhnlichen Gange. Bleibt beim Erhitzen mit Salpetersäure ein unlöslicher Rückstand, so ist derselbe nach (133) auf Quecksilbersulfid und schwefelsaures Bleioxyd zu prüfen.

β. Man versetzt ein Pröbchen der alkalischen Flüssigkeit, in welcher Schwefelwasserstoffwasser keinen Niederschlag gegeben hat, oder die von dem durch Schwefelnatrium entstandenen Niederschlag abfiltrirt worden ist, mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und fügt, falls die Flüssigkeit noch nicht oder noch nicht stark nach Schwefelwasserstoff riecht, solchen hinzu. 217

*) Ein Zusetzen desselben, oder ein Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, bis die [Flü]ssigkeit nach Schwefelwasserstoff riecht (bis also alles vorhandene Alkali in Schwefel[wasser]stoff-Schwefelalkalimetall übergegangen), ist natürlich zu vermeiden; es würde [dadurch] auch in der alkalischen Lösung etwa vorhandene Thonerde, und es könnten [selbst] auch Schwefelmetalle der sechsten Gruppe gefällt werden, was nicht geschehen soll.

aa. *Es entsteht, abgesehen von etwa ausgeschiedenem Schwefel, kein Niederschlag:* Abwesenheit der Oxyde der sechsten Gruppe, sowie von in dieser Lösung enthaltenem Quecksilber. Man geht zu (218) über.

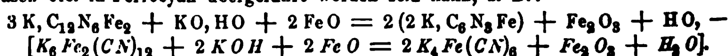
bb. *Es entsteht ein Niederschlag.* Man verfährt mit einem grösseren Theil der in (217) genannten Flüssigkeit wie mit der Probe, filtrirt den entstandenen Niederschlag ab, wäscht ihn aus und verfährt damit zur Prüfung auf Quecksilber und die Metalle der sechsten Gruppe nach §. 191. Das Filtrat aber untersucht man nach (218).

218 γ. Die Flüssigkeit, in welcher weder aus alkalischer noch saurer Lösung Metalle als Schwefelmetalle ausgefällt werden konnten, oder aus welcher solche ausgefällt worden sind, ist jetzt noch auf die Metalle zu untersuchen, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden (Eisen, Kobalt, Mangan, Chrom), ausserdem auf Thonerde, ferner auf Cyan, beziehungsweise Ferrocyan, Ferridcyan, Kobaltidcyan etc., sowie auf sonstige Säuren. Man verfährt damit also:

aa. Proben derselben verwendet man zur Prüfung auf Säuren nach §. 199, beziehungsweise §. 200. War die Flüssigkeit bereits durch Schwefelsäure angesäuert, so muss die Prüfung auf Säuren ungesäumt vorgenommen werden, weil sich sonst etwa vorhandene Ferro- oder Ferridcyanwasserstoffsäure zersetzt. Man beginnt damit, die angesäuerte Flüssigkeit mit Eisenchlorid auf Ferrocyan*) und mit schwefelsaurem Eisenoxydul auf Ferridcyan*) zu prüfen. Enthält die Flüssigkeit Schwefelwasserstoff, so fällt natürlich letztere Prüfung hier weg, weil Ferridcyanwasserstoff durch Schwefelwasserstoff in Ferrocyanwasserstoff übergeführt wird, auch empfiehlt es sich dann, die Flüssigkeit, bevor man auf andere Säuren prüft, durch Durchleiten eines raschen Luftstromes von Schwefelwasserstoff möglichst zu befreien. — Kobaltidcyan lässt sich als solches daran erkennen, dass es mit Nickelsalzen einen grünlichen, mit Mangan- und Zinksalzen weisse Niederschläge bildet, deren Kobaltgehalt sich beim Zusammenschmelzen mit Borax zu erkennen gibt.

---

*) Hierbei ist zu beachten, dass ursprünglich vorhanden gewesenes Ferridcyan nicht bloss durch Schwefelwasserstoff, sondern auch durch höherer Oxydation fähige Basen etc. in Ferrocyan übergeführt worden sein kann, z. B.:



$$3\,K, C_{12}N_6Fe_2 + KO, HO + 2\,FeO = 2\,(2\,K, C_6N_3Fe) + Fe_2O_3 + HO, -$$
$$[K_6Fe_2(CN)_{12} + 2\,KOH + 2\,FeO = 2\,K_4Fe(CN)_6 + Fe_2O_3 + H_2O].$$

bb. Eine weitere Probe der in (218) genannten Flüssigkeit verdampft man, eventuell nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure, fast zur Trockne, setzt etwas reine concentrirte Schwefelsäure zu und erhitzt damit, bis der grösste Theil der freien Schwefelsäure entwichen. Den Rückstand löst man in Wasser und prüft die Lösung auf Eisen, Mangan, Kobalt, Chromoxyd und Thonerde nach §. 194.

δ. Weitere Proben der in (216) genannten Flüssigkeit prüft man, falls aus derselben Schwefelmetalle ausgefällt werden mussten und somit eine Prüfung auf Schwefelsäure und auf Ferridcyan in (218) aa. unthunlich war, auf Schwefelsäure nach Zusatz von Salzsäure oder eventuell Salpetersäure mit Chlorbaryum, beziehungsweise salpetersaurem Baryt und auf Ferridcyan*) mit schwefelsaurem Eisenoxydul unter nachträglichem Zusatz von Salzsäure. 219

2. Eine weitere Probe der ursprünglichen Substanz zersetzt man durch andauerndes Erhitzen mit reiner concentrirter Schwefelsäure und prüft den Rückstand nach Abscheidung aller sonstigen Basen auf Alkalien.

II. Analyse der Silicate.

§. 205.

Ob eine zu untersuchende Substanz ein Silicat ist oder ein solches enthält, lehrt die einleitende Prüfung mit Phosphorsalz vor dem Löthrohre. Während des Schmelzens lösen sich nämlich die Metalloxyde, die abgeschiedene Kieselsäure schwimmt als durchscheinende aufgeschwollene Masse in der flüssigen Perle umher (§. 150. 8.). 220

Die Untersuchung der Silicate weicht von dem gewöhnlichen Gange eigentlich nur in Hinsicht auf die vorbereitende Behandlung ab, der sie zu unterwerfen sind, um die Kieselsäure von den Basen zu trennen und letztere in Lösung zu bekommen.

Die sämmtlichen kieselsauren Salze und Doppelsalze zerfallen nun in zwei Abtheilungen, welche hier scharf hervorgehoben werden müssen, weil sie einen verschiedenen Gang des Verfahrens bedingen. Zu der ersten gehören die durch Säuren (Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure) leicht zersetzbaren, zu den anderen die durch Säuren schwer oder nicht zersetzbaren Silicate. — Viele Gesteine stellen Gemenge dar von Silicaten jener und dieser Art.

Um zu untersuchen, in welche Abtheilung ein gegebenes Silicat

*) Vergl. aber hierzu die Anmerkung *) auf Seite 408.

gehört, pulvert man dasselbe aufs Feinste und digerirt eine Probe mit Salzsäure bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur. Wird das Silicat dadurch nicht zerlegt, so versucht man eine zweite Probe durch längeres Erhitzen mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser zu zerlegen. Lässt auch diese das Silicat unzersetzt, so gehört es zu der zweiten Abtheilung. — Ob durch Säuren Zersetzung erfolgte oder nicht, lehrt meist der Augenschein, indem sich fast immer eine gefärbte Lösung bildet, und an die Stelle des ursprünglichen, schweren, beim Umrühren mit dem Glasstabe meistens knirschenden Pulvers gallertartig, flockig oder feinpulverig ausgeschiedenes Kieselsäurehydrat tritt. — Ob aber die Zersetzung eine vollständige gewesen, oder ob sie sich nur auf einen Gemengtheil des Gesteins etc. bezog, lässt sich finden, indem man das abgeschiedene Kieselsäurehydrat nach dem Auswaschen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron kocht. Findet vollständige Lösung statt, so ist die Zersetzung eine totale, anderenfalls eine bloss partielle gewesen. Diese Vorprüfungen lassen beurtheilen, ob man das Silicat nach §. 206, nach §. 207 oder nach §. 208 zu behandeln hat.

Ehe man weiter geht, prüft man auch eine Probe des Silicates auf einen Gehalt an Wasser, indem man sie in einem ganz trockenen Glasröhrchen erhitzt. Enthält die Substanz hygroskopische Feuchtigkeit, so muss sie zuvor bei 100° C. andauernd getrocknet werden. Die anfangs schwächer erhitzte Probe erhitzt man zuletzt heftig mittelst der verstärkten Gaslampe (Seite 30) oder des Löthrohres und verbindet damit zweckmässig eine vorläufige Prüfung auf Fluor (§. 146, 8.).

A. Durch Säuren zersetzbare Silicate.

§. 206.

a. Durch Salzsäure oder Salpetersäure*) zerlegbare.

221 1. Man rührt das fein gepulverte Silicat mit wenig Wasser zu einem gleichförmigen Brei an, fügt dann mässig concentrirte Salzsäure (oder Salpetersäure) zu und digerirt bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur bis zur völligen Zersetzung. Man filtrirt alsdann einen kleinen Theil der Flüssigkeit ab, verdampft den ganzen Rest sammt der darin suspendirten Kieselsäure zur Trockne, erhitzt den Rückstand unter stetem Umrühren bei einer 100° C. nicht oder nur wenig übersteigenden Temperatur, bis keine oder fast keine salzsauren (salpetersauren) Dämpfe mehr entweichen, lässt erkalten, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, bezie-

*) Salpetersäure würde dann der Salzsäure vorzuziehen sein, wenn Silber- oder Bleiverbindungen zugegen wären.

hungsweise Salpetersäure, setzt später etwas Wasser zu und erwärmt einige Zeit.

Durch diese Operation wird die Kieselsäure abgeschieden, die Basen aber werden als Chlormetalle, beziehungsweise salpetersaure Salze, gelöst. — Man filtrirt ab, wäscht den Rückstand gut aus, untersucht die Lösung nach dem gewöhnlichen Gange auf Basen und beginnt bei §. 189. II oder III. Die rückständige Kieselsäure kann nie ohne Weiteres als rein betrachtet werden. Häufig enthält sie etwas Titansäure, zuweilen findet sich bei derselben etwas schwefelsaurer Baryt, möglichenfalls auch schwefelsaurer Strontian, nicht selten noch etwas Thonerde. Man prüft sie am besten, indem man sie in einer Platinschale mit Flusssäure und Schwefelsäure wiederholt erhitzt, bis die Kieselsäure als Fluorkiesel entfernt ist. Schliesslich glüht man den Rückstand, schmelzt ihn mit saurem schwefelsaurem Kali und behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser. Bleibt dabei ein unlöslicher Rückstand, so filtrirt man ihn ab und prüft ihn nach §. 99 auf schwefelsauren Baryt (und Strontian). Die verdünnte wässerige Lösung prüft man sodann durch andauerndes Kochen auf Titansäure*) (§. 104. 8.) und die klar gebliebene oder abfiltrirte Flüssigkeit mittelst Ammons auf Thonerde. — (Liegt die Möglichkeit vor, dass sich mit der Kieselsäure Chlorsilber abgeschieden haben kann, so digerirt man einen Theil derselben mit Ammon, filtrirt und prüft das Filtrat durch Uebersättigen mit Salpetersäure.)

2. Da in den Silicaten, namentlich den durch Salzsäure zerlegbaren, 222
öfters auch andere Säuren, sowie Metalloide vorkommen, so muss man, um dieselben nicht zu übersehen, noch auf Folgendes achten und nachstehende Versuche machen.

α. Kohlensaure Salze geben sich beim Behandeln mit Salzsäure, Schwefelmetalle oft schon bei derselben Operation zu erkennen, anderenfalls prüfe man darauf nach §. 156. 8. oder 9.

*) Wenn man die Kieselsäure durch Abdampfen im Wasserbade abgeschieden hat, findet sich bei ihr nur ein Theil der Titansäure, der andere — oft der grössere — ht in die salzsaure Lösung über und fällt aus ihr bei Zusatz von Ammon mit der ıonerde und dem Eisenoxyd nieder. Um diesen Antheil zu finden, schmelzt man n getrockneten Niederschlag mit saurem schwefelsaurem Kali, löst die Schmelze in ltem Wasser, filtrirt wenn nöthig, verdünnt stark, leitet so lange Schwefelwasserff durch, bis alles Eisenoxyd in Oxydul verwandelt ist und erhält die Flüssigkeit hne den Schwefel abzufiltriren) unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure ıe halbe Stunde im Sieden. Man filtrirt, wäscht aus und glüht, wobei der niederfallene Schwefel verbrennt, die Titansäure zurückbleibt. Sollte sie noch eisenhaltig in, so bringe man sie durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali und Bendlung der Schmelze mit kaltem Wasser wieder in Lösung und fälle sie durch chen mit unterschwefligsaurem Natron.

β. Ist die abgeschiedene Kieselsäure schwarz, beim Glühen an der Luft weiss werdend, so deutet dies auf **Kohle** oder **organische Substanzen**. Sind letztere zugegen, so entwickeln die Silicate beim Erhitzen in der Glasröhre einen empyreumatischen Geruch.

γ. Auf **Schwefelsäure**, **Phosphorsäure** und **Arsensäure** prüft man den vor dem Abdampfen abfiltrirten Theil der salzsauren Lösung, und zwar auf erstere nach dem Verdünnen mit Wasser mittelst Chlorbaryums, auf Arsensäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die auf 70° C. erwärmte Lösung und auf Phosphorsäure mit Molybdänlösung, nachdem man die salzsaure Lösung unter Zusatz von Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne verdampft, den Rückstand mit Salpetersäure erwärmt und filtrirt hat. War Arsen zugegen, so dient zur Prüfung auf Phosphorsäure die von dem Schwefelarsen abfiltrirte Flüssigkeit.

223 δ. **Borsäure** findet man am sichersten, indem man eine Probe der Substanz mit kohlensaurem Natronkali im Platinlöffel schmelzt, die Masse mit Wasser auskocht und die Lösung nach §. 144. 6. auf Borsäure prüft.

ε. **Chlormetalle** lassen sich aus manchen Silicaten schon durch Kochen mit Wasser ausziehen und im Filtrat mittelst Silberlösung nachweisen, — am sichersten aber ist es, eine Lösung des Minerals in verdünnter Salpetersäure zu bereiten und diese mit Silberlösung zu prüfen.

ζ. **Fluormetalle**, welche häufig bald in grösserer, bald in geringerer Menge in Silicaten vorkommen, findet man nach der §. 146. 6. angeführten Methode.

224 3. Enthalten die Silicate Eisen, wie dies in der Regel der Fall ist, so hat man noch zu untersuchen, ob dasselbe als Oxydul, als Oxyd oder in beiden Oxydationsstufen vorhanden ist. Zu diesem Behufe erhitzt man eine Probe der fein gepulverten Substanz, so weit thunlich bei Luftabschluss, mit mässig concentrirter Salzsäure, verdünnt, filtrirt und prüft mit Ferridcyan- und Rhodankalium (§. 110. 8. und §. 111. 8.).

b. Durch Salzsäure nicht, wohl aber durch concentrirte Schwefelsäure zerlegbare Silicate.

225 Man erhitzt das sehr feine Pulver mit einer Mischung von 3 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser (am besten in einer Platinschale), verdampft zuletzt die Schwefelsäure zum grössten Theil, erhitzt den Rückstand mit Salzsäure, verdünnt, filtrirt und verfährt

mit der Lösung nach §. 190, — mit dem Rückstand aber, welcher ausser der abgeschiedenen Kieselsäure noch schwefelsaure alkalische Erden etc. enthalten kann, so, wie es in §. 206. 1. für den in Säuren unlöslichen Rückstand vorgeschrieben ist. — Will man in solchen Silicaten auf Säuren und Salzbilder prüfen, so muss man einen besonderen Theil nach §. 207. behandeln.

B. Durch Säuren nicht zersetzbare Silicate*).

§. 207.

Da man solche am bequemsten durch Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali aufschliesst, so lässt sich natürlicher Weise in der so behandelten Portion auf Alkalien nicht prüfen. Es zerfällt daher die ganze Untersuchung in zwei Hauptabschnitte, indem man in einer Portion die Kieselsäure und sämmtliche Basen mit Ausnahme der Alkalien, in einer zweiten aber nur die Alkalien aufsucht und nachweist. — Ausserdem sind einige weitere Versuche nöthig, um über die Gegenwart oder Abwesenheit anderweitiger Säuren zu belehren. 226

1. Nachweisung der Kieselsäure und aller Basen mit Ausnahme der Alkalien.

Man mengt das sehr feine Pulver mit 4 Thln. kohlensaurem Natronkali und schmelzt das Gemenge in einem Platintiegel über der Gas- oder Berzelius'schen Weingeistlampe, bis die Masse ruhig fliesst. Man stellt den glühenden Tiegel auf eine dicke, kalte Eisenplatte und lässt erkalten oder behandelt ihn eventuell nach (208), um den geschmolzenen Kuchen aus dem Tiegel zu bringen. Gelingt dies, so zerschlägt man die Masse und hebt einen Theil zur Prüfung auf Säuren auf. Den zur Ermittelung der Basen bestimmten Theil, sei es, dass er lose Stücke darstellt, sei es, dass er noch fest in dem Tiegel haftet, übergiesst man in einer Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu und erwärmt, bis die Masse, mit Ausnahme der Kieselsäure, welche sich flockig ausscheidet, gelöst ist. — Man nimmt, wenn nöthig, den Tiegel aus der Schale, verdampft zur Trockne und verfährt mit dem Rückstande genau so, wie es in (221) angegeben ist. 227

---

*) Dass dieselben beim Erhitzen mit Salzsäure und Schwefelsäure in offenen Gefässen nicht zersetzt werden, erhellt aus dem in §. 205 Angeführten. Erhitzt man sie aber mit einer Mischung von 3 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser oder auch mit Salzsäure im fein gepulverten Zustande in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 200 bis 210° C., so werden die meisten derselben zersetzt und können somit auch in dieser Weise analysirt werden (Al. Mitscherlich).

2. Nachweisung der Alkalien.

228 Um diese zu bewerkstelligen, muss das Silicat mit Hülfe einer alkalifreien Substanz zerlegt werden. Am besten eignet sich hierzu Fluorwasserstoffsäure oder ein Fluormetall, aber auch durch Schmelzen mit Baryt lässt sich der Zweck erreichen.

a. Zerlegung durch wässerige Fluorwasserstoffsäure. Man rührt die fein gepulverte Substanz in einer Platinschale mit Wasser zum dünnen Brei an, setzt Salzsäure und wässerige Fluorwasserstoffsäure zu und erhitzt (im Freien und mit der Vorsicht, dass man die entweichenden Dämpfe weder einathmet noch mit den Händen in Berührung bringt), bis sich das Silicat gelöst hat. Man fügt alsdann verdünnte Schwefelsäure zu und verdampft, bis die Salzsäure und Fluorwasserstoffsäure vollständig entwichen sind und auch von der Schwefelsäure nur noch ein kleiner Theil zurückgeblieben ist. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser, erhitzt zum Kochen, setzt Chlorbaryum in geringem Ueberschuss, dann Kalkmilch bis zur alkalischen Reaction zu. Nach nochmaligem Aufkochen filtrirt man, versetzt mit kohlensaurem Ammon und etwas Ammon, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt nach einer Stunde und verfährt zur Prüfung auf Kali und Natron nach (168) *β*., zur Prüfung auf Lithion, Caesion und Rubidion aber nach S. 115 unten.

b. Zerlegung mittelst eines Fluormetalls. Man mengt 1 Thl. des sehr fein geriebenen Pulvers mit 5 Thln. Fluorbaryum oder reinem, fein gepulverten Flussspath oder mit 3 Thl. Fluorammonium, rührt das Gemenge in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicklichen Brei an und erwärmt im Freien oder an einem Orte, wo die Dämpfe gut abziehen, längere Zeit gelinde, zuletzt stärker, bis fast alle überschüssige Schwefelsäure verjagt ist. Man kocht alsdann den Rückstand mit Wasser, fügt vorsichtig Chlorbaryum zu, so lange ein Niederschlag entsteht, dann Kalkmilch etc. und verfährt überhaupt wie in a.

229 c. Zerlegung mittelst Baryts. Man mengt 1 Thl. des sehr fein geriebenen Pulvers mit 3 bis 4 Thln. kohlensaurem Baryt und 2 Thln. Chlorbaryum, erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel eine halbe Stunde möglichst stark, weicht die geschmolzene Masse mit Wasser auf, kocht unter Zusatz einer geringen Menge Kalkmilch, filtrirt, fällt mit kohlensaurem Ammon und Ammon und verfährt im Uebrigen wie in a.

:. *Prüfung auf Fluor, Chlor, Borsäure, Phosphorsäure, Arsensäure, Schwefelsäure.*

Man verwendet den in (227) aufbewahrten Theil der geschmolze- 230
en Masse oder erhitzt nöthigenfalls eine besondere Menge der fein
epulverten Substanz mit 4 Thln. reinem kohlensaurem Natronkali bis
um ruhigen Fliessen, kocht mit Wasser aus, filtrirt die Lösung, welche
lles Fluor als Fluornatrium, alles Chlor als Chlornatrium, alle Bor-
äure als borsaures, alle Schwefelsäure als schwefelsaures, alle Arsen-
äure als arsensaures Natron, und jedenfalls wenigstens einen Theil
er Phosphorsäure als phosphorsaures Natron enthält, und prüft sie
olgendermaassen: a. Eine kleine Probe macht man mit Salpetersäure
auer und prüft mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor; — b. eine
weite prüft man auf Borsäure nach §. 144. 6.; — c. eine dritte be-
andelt man zur Entdeckung des Fluors nach §. 146. 7.; — d. den
lest säuert man mit Salzsäure an, prüft ein Theilchen mit Chlor-
aryum auf Schwefelsäure, die ganze übrige Menge aber erwärmt
nan auf 70° C. und prüft mit Schwefelwasserstoff auf Arsensäure.
Entsteht kein Niederschlag, so verdampft man die Flüssigkeit geradezu,
m anderen Falle nach dem Filtriren, unter Zusatz von Salpetersäure
ur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser
nd prüft die Lösung mit einer Auflösung von molybdänsaurem Am-
non in Salpetersäure auf Phosphorsäure (§. 142. 10.).

C. Durch Säuren theilweise zersetzbare Silicate.

§. 208.

Die meisten der in der Natur vorkommenden Gebirgsarten stellen 231
emenge von mehreren Silicaten dar, von denen oft das eine durch
äuren zerlegbar ist, das andere nicht. Wollte man nun solche so be-
andeln wie die ganz unlöslichen, so würde man zwar die Elemente
lle finden, welche in der ganzen Gebirgsart enthalten sind, einen
eferen Einblick in die eigentliche Zusammensetzung des Gesteins er-
ielte man aber nicht.

Man thut daher gut, diejenigen Gemengtheile gesondert zu unter-
ichen, welche zu Säuren ein abweichendes Verhalten zeigen. Zu
em Behufe digerirt man das sehr fein gepulverte Mineral mit mässig
oncentrirter Salzsäure längere Zeit in gelinder Wärme, filtrirt etwas
on der Lösung ab, verdampft den grösseren Rest mit dem Rückstande
ur Trockne, erhitzt unter Umrühren bei einer 100° C. nicht oder
ur wenig übersteigenden Temperatur, bis keine oder fast keine salz-

sauren Dämpfe mehr entweichen, befeuchtet den erkalteten Rückstand mit Salzsäure, erwärmt mit Wasser und filtrirt.

Diese Lösung, welche die Basen des durch Salzsäure zersetzbaren Gemengtheiles enthält, untersucht man nach (221), die erst abfiltrirte nach (222) γ. und Theile der ursprünglichen Substanz nach (222) α. und β. und (223) auf andere Säuren und nach (224) auf die Oxydationsstufe, in welcher etwa gefundenes Eisen vorhanden ist, — den Rückstand aber, welcher neben der aus dem zersetzten Silicate abgeschiedenen Kieselsäure die nicht zersetzbaren Gemengtheile enthält, kocht man mit einem Ueberschusse einer Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt heiss ab und wäscht zuerst mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron, zuletzt mit siedendem Wasser aus. — Die so von der beigemischten ausgeschiedenen Kieselsäure befreiten, unzersetzt gebliebenen Gemengtheile behandelt man nunmehr nach §. 207, die alkalische Flüssigkeit aber säuert man mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne, behandelt mit Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab, macht das Filtrat mit Ammon alkalisch und erwärmt. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so ist derselbe und nicht minder die abgeschiedene Kieselsäure nach (221) auf Titansäure zu prüfen. — Hat es kein Interesse, die Kieselsäure des durch Säuren zersetzten Theiles für sich abzuscheiden, so kann man die mühsame Behandlung mit kohlensaurem Natron ersparen und den mit jener gemengten Rückstand geradezu aufschliessen.

III. Analyse natürlicher Gewässer.

§. 209.

232 Bei Untersuchung der natürlichen Gewässer gestaltet sich der analytische Gang einfacher, weil man erfahrungsmässig die Körper und Verbindungen kennt, welche in denselben vorzukommen pflegen. — Obgleich nun eigentlich nur eine quantitative Analyse über die wahre Natur eines Wassers belehrt, indem gerade in den verschiedenen Verhältnissen der einzelnen Bestandtheile die Unterschiede der Gewässer hauptsächlich begründet sind, so kann doch auch die qualitative Analyse häufig schon recht nützliche Dienste thun, namentlich wenn man dabei berücksichtigt, ob ein Reagens nur eine schwache oder eine starke Trübung, einen geringen oder einen bedeutenden Niederschlag hervorbringt, weil hierdurch eine annähernde Schätzung der Mengenverhältnisse der Bestandtheile möglich wird.

Ich scheide im Folgenden die Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser) von der Untersuchung der Mineralwasser, zu denen auch das Meerwasser gerechnet werden mag; denn obgleich zwischen beiden Classen eine scharfe Grenze nicht gezogen werden kann, so ist doch die analytische

Prüfung der ersteren ungleich einfacher, weil man bei derselben auf einen noch weit kleineren Kreis von Stoffen Rücksicht zu nehmen hat, als bei Untersuchung der Mineralwasser.

A. Untersuchung der gewöhnlichen süssen Gewässer (Quell-, Brunnen-, Bach-, Fluss- etc. Wasser).

§. 210.

Die Stoffe, auf welche man bei Untersuchung derselben Rücksicht zu nehmen hat, sind erfahrungsmässig folgende: 233

a. Basen: Kali, Natron, Ammon, Kalk, Magnesia, Eisenoxydul.

b. Säuren etc.: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlor.

c. Organische Materien.

d. Suspendirte Stoffe: Thon etc.

Es soll damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Stoffe in den süssen Gewässern vorhanden sein könnten; es finden sich vielmehr solche in der That darin, wie dies die Entstehung der Quellen etc. schliessen lässt und wie es auch durch analytische Untersuchungen festgestellt wurde *). Ihre Quantität ist aber so gering, dass sie — wenn man nur mit Pfunden und nicht mit Centnern Wasser arbeitet — gewöhnlich nicht mehr aufgefunden werden können. Ich übergehe daher hier die Art ihrer Ermittelung und verweise in Betreff derselben, wie auch in Betreff des in süssen Gewässern nie fehlenden Sauerstoffs und Stickstoffs, auf §. 211 und auf §. 208. 10. und §. 210 der 6. Auflage meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse.

I. Das zu untersuchende Wasser ist klar.

1. Man kocht etwa 1000 bis 2000 Grm. des reinlich gefüllten Wassers in einer Schale von echtem Porzellan auf die Hälfte ein. (Glasgefässe sind weniger zu empfehlen, da durch siedendes Wasser Glas weit mehr angegriffen wird als Porzellan.) In der Regel entsteht hierdurch ein Niederschlag. Man filtrirt mit der Vor- 234

*) Chatin (Journ. de Pharm. et de Chim. 3. Ser. T. XXVII, p. 418) fand in allen Süsswasserpflanzen Jod, in den Landpflanzen liess sich solches nicht nachweisen, also muss auch das Wasser der Flüsse, Bäche, Teiche etc. Spuren von Jodmetallen enthalten, wenngleich unendlich kleine. Nach Marchand (Compt. rend. T. XXXI, p. 495) enthalten alle natürlichen Gewässer Jod, Brom und Lithion. Van Ankum wies Jod in fast allen Trinkwassern Hollands nach. — Mit derselben Gewissheit wird man behaupten können, dass alle oder doch die meisten natürlichen Gewässer Strontian-, Baryt-, Fluor- etc. Verbindungen enthalten.

sicht durch ein vollkommen reines (eisen- und kalkfreies) Filter ab, dass der Niederschlag möglichst in der Schale bleibt, wäscht ihn, nachdem man das Filtrat weggenommen hat, mit kleinen Wassermengen gut aus und prüft alsdann Niederschlag und Filtrat also:

a. *Untersuchung des Niederschlages.*

235 Derselbe enthält die nur durch Vermittelung freier Kohlensäure, beziehungsweise als doppelt-kohlensaure Salze, gelöst gewesenen Bestandtheile: kohlensauren Kalk, kohlensaure Magnesia, Eisenoxyd (welches als doppelt-kohlensaures Eisenoxydul in Lösung war und sich beim Kochen als Oxydhydrat, als kieselsaures Eisenoxyd und bei Anwesenheit von Phosphorsäure auch in Verbindung mit dieser niederschlägt), phosphorsauren Kalk, — ferner Kieselsäure, zuweilen auch Gyps (wenn viel desselben vorhanden ist).

Man übergiesst zunächst den Niederschlag auf dem Filter, dessen Spitze man mittelst eines Platindrahtes durchstossen hat, mit einer kleinen Menge heisser, mit etwa 3 Thln. Wasser verdünnter Salzsäure und lässt die entstandene Lösung in die Schale fliessen, in welcher sich der grösste Theil des beim Kochen entstandenen Niederschlages befindet. In der Regel bemerkt man dabei ein durch entweichende Kohlensäure veranlasstes Aufbrausen. Man erhitzt jetzt die Schale etwas und verfährt mit der oft nicht ganz klaren Lösung also:

236 α. Eine Probe versetzt man mit Rhodankalium zur Prüfung auf Eisen *).

β. Den ganzen Rest verdampft man in einer kleinen Porzellanschale im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure, fügt Wasser zu und filtrirt die ungelöst bleibende Kieselsäure ab. Von dem Filtrate verdampft man eine Probe mit Salpetersäure bis auf einen kleinen Rest und prüft mit Molybdänsäurelösung auf Phosphorsäure (§. 142. 10.), eine zweite prüft man mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, den Rest versetzt man mit Ammon bis zum Vorwalten, filtrirt, wenn nöthig, versetzt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Kalk (kohlensaurer oder auch schwefelsaurer, wenn man in der salzsauren Lösung des beim Kochen des Wassers

*) Wenn die Prüfung auf Eisen entscheidend sein soll, muss man dessen sicher sein, dass das Wasser beim Eindampfen keinerlei Verunreinigung durch Staub oder dergleichen erlitten hat. Am sichersten geht man, wenn man eine besondere Probe des Wassers in einer Retorte oder einem Kolben unter Zusatz einiger Tropfen reiner Salzsäure und eines Tropfens Salpetersäure bis auf einen kleinen Rest eindampft und diesen direct mit Rhodankalium prüft.

entstandenen Niederschlages Schwefelsäure gefunden hat). Man filtrirt ab, versetzt das Filtrat aufs Neue mit Ammon, fügt etwas phosphorsaures Natron zu, rührt mit einem Glasstäbchen gelinde um und lässt 12 Stunden stehen. Weisser krystallinischer Niederschlag, den man zuweilen erst dann an den Wänden des Gefässes wahrnimmt, wenn man die Flüssigkeit ausgiesst: Magnesia (kohlensaure).

b. *Untersuchung des Filtrats.*

α. Man versetzt eine Probe mit ein wenig Salzsäure und Chlorbaryum. Weisser Niederschlag gleich oder vielleicht auch erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Schwefelsäure. 237

β. Man versetzt eine Probe mit Salpetersäure und fügt salpetersaures Silberoxyd zu. Weisser Niederschlag oder solche Trübung: Chlor.

γ. Man prüft eine Probe auf Phosphorsäure, indem man mit Salpetersäure abdampft und zur salpetersauren Lösung des Rückstandes Molybdänsäurelösung setzt (§. 142. 10.).

δ. Man verdampft eine grössere Portion, bis sie ganz concentrirt geworden und prüft zunächst die Reaction der Flüssigkeit. Ist sie alkalisch, braust ein Tropfen der concentrirten klaren Lösung, wenn man ihn auf einem Uhrglase mit einem Tropfen Säure vermischt, und schlägt sich bei vorsichtigem Zusatz von Chlorcalcium zu der alkalischen Lösung kohlensaurer Kalk nieder, so ist ein kohlensaures Alkali zugegen. — Man verdampft sodann die Flüssigkeit völlig zur Trockne, kocht den Rückstand mit Weingeist, filtrirt, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und prüft die Lösung nach §. 159. 7., 8., 9. oder 10. auf Salpetersäure*). 238

ε. Den ganzen Rest verdampft man unter Zusatz von etwas Salzsäure, zuletzt im Wasserbade, zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit etwas Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt, filtrirt etwa zurückbleibende Kieselsäure ab, macht mit Ammon alkalisch, versetzt mit oxalsaurem Ammon und lässt längere Zeit an einem warmen Orte stehen. Niederschlag: Kalk. Man filtrirt ab und prüft 239

*) Häufig ist dieses etwas umständliche aber genaue Verfahren nicht erforder- man findet vielmehr die Salpetersäure schon ohne Mühe, wenn man das bis einen kleinen Rest eingedampfte Wasser direct prüft. — Brunnenwasser liefern die tersäure-Reactionen mit Diphenylamin (§. 159. 10.) oder Brucin (§. 159. 8.) oft ohne alle vorherige Concentration.

aa. eine kleine Probe mit Ammon und phosphorsaurem Natron auf Magnesia;

bb. den Rest verdampft man zur Trockne, glüht, scheidet etwa vorhandene Magnesia ab (168) β. und prüft nach (169) bis (172) auf Kali und Natron.

240 2. Zur Prüfung auf Ammon*) versetzt man eine frische, in einem Glascylinder befindliche Probe des Wassers, etwa 300 CC., in einem von Ammoniakdämpfen freien Raum mit 2 CC. einer Lösung von kohlensaurem Natron (1 Thl. kohlensaures Natron, 2 Thle. destillirtes Wasser) und 1 CC. einer Lösung von Natronhydrat (1 Thl. Natronhydrat, 2 Thle. destillirtes Wasser), verstopft den Cylinder, schüttelt und lässt absitzen. Man giesst oder filtrirt (durch ein ausgewaschenes Filter) 100 CC. in einen anderen Cylinder klar ab und setzt 1 CC. der Seite 113. b. besprochenen kalihaltigen Auflösung von Kalium-Quecksilberjodid (Nessler's Reagens) zu. Entsteht hierdurch eine gelbe Färbung oder, bei Zusatz eines weiteren Cubikcentimeters von Nessler's Reagens, vielleicht sogar eine röthlichbraune Trübung, so wird dadurch ein geringerer oder grösserer Gehalt des Wassers an Ammon angezeigt.

241 3. Zur Prüfung auf salpetrige Säure*) versetzt man eine frische Probe des Wassers, ungefähr 50 CC., mit etwa 1 CC. verdünnter Schwefelsäure und etwa 1 CC. Jodkalium- oder Jodzink-Stärkelösung (vergl. Seite 280). Tritt sofort oder nach ganz kurzer Zeit Bläuung ein, so ist eine relativ grosse, tritt erst nach längerem Stehen eine solche ein, eine geringe Menge salpetrige Säure vorhanden. Man vermeide bei der Prüfung die Einwirkung von Tageslicht, namentlich aber die von directem Sonnenlicht, weil sonst Bläuung eintritt oder eintreten kann, auch wenn salpetrige Säure nicht vorhanden ist. Die Vorsicht erheischt bei dieser Prüfung, dass man einen Gegenversuch mit denselben Reagentien und einem von salpetriger Säure ganz freien Wasser anstellt. Will man die Empfindlichkeit der Prüfung noch steigern, oder sind Stoffe vorhanden, welche die directe Prüfung nach angegebener Methode beeinträchtigen, so unterwirft man eine grössere Probe des mit etwas Essigsäure angesäuerten Wassers der Destillation und unterwirft die erst übergehenden Antheile der beschriebenen Prüfung, vergl. §. 158. 1.

4. Zur Prüfung auf organische Materien genügt es, bei qualitativer Untersuchung eines Wassers in der Regel etwa 200 CC. zur Trockne zu verdampfen und den Rückstand allmählich stärker

*) Vergleiche hierzu auch die 6. Auflage meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, §. 205. 4. und 12.

zu erhitzen. Die organischen Materien geben sich dann durch Bräunung oder Schwärzung zu erkennen. Hat man das Erhitzen nicht zu weit getrieben, so entwickelt sich, wenn man den gewöhnlich kohlensaure Salze enthaltenden Rückstand mit verdünnter Salzsäure behandelt, in der Regel auch empyreumatisch riechende Kohlensäure. Soll diese Probe entscheidende Resultate liefern, so muss das Verdampfen wie auch das Erhitzen des Rückstandes in einem Glaskolben oder einer Retorte geschehen *).

5. Riechende Substanzen (faulende organische Materien) erkennt man am besten, wenn man eine Flasche zu zwei Dritteln mit dem Wasser füllt, die Flasche mit der Hand verschliesst, schüttelt und dann den Geruch prüft. — Ergäbe sich hierbei ein Geruch nach Schwefelwasserstoff, so ist nach §. 212. 3. zu verfahren. Ob neben solchem auch noch riechende organische Materien vorhanden sind, lässt sich erkennen, wenn man vor Anstellung der Geruchsprobe dem Wasser ein wenig schwefelsaures Kupferoxyd zusetzt *). 242

6. Eine weitere Portion des frisch geschöpften Wassers versetzt man mit Kalkwasser. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so ist freie Kohlensäure oder so sind doppelt-kohlensaure Salze vorhanden. Ist ersteres der Fall, so erhält man keinen bleibenden Niederschlag, wenn man eine grössere Portion des Wassers mit nur wenig Kalkwasser versetzt (weil sich in dem Falle löslicher doppelt-kohlensaurer Kalk bildet).

7. Um auch einen etwaigen Gehalt an Bleioxyd nicht zu übersehen, welcher in Folge von bleiernen Leitungsröhren zuweilen vorkommt, behandle man eine grössere Menge des Wassers mit Schwefelwasserstoff, lasse es längere Zeit stehen und untersuche schliesslich einen etwa entstandenen schwarzen Niederschlag nach §. 193. — Handelt es sich um Nachweisung äusserst geringer Spuren von Blei, so säuert man 6 bis 8 Liter des Wassers mit Essigsäure an, setzt, um einer Fällung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd vorzubeugen, etwas essigsaures Ammon zu, verdampft auf einen kleinen Rest, filtrirt, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden schwarzen Niederschlag nach §. 193.

*) In Betreff genauerer Prüfung auf organische Materien vergl. die 6. Auflage meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, §. 205. 11., — und im Hinblick auf mikroskopisch-bakteriologische Untersuchung Hueppe, Die Methoden der Bakterien-Forschung. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag, 1885.

II. Das zu untersuchende Wasser ist nicht klar.

243 1. Man füllt mit dem Wasser eine grosse Glasflasche, verstopft dieselbe, lässt sie durch Stehen im Dunkeln und Kalten sich klären, zieht alsdann das klare Wasser mittelst eines Hebers ab und stellt mit demselben die Prüfungen an, welche in I. 1., 4. und 6. angegeben sind.

2. Zu den Prüfungen auf Ammon (I. 2.), salpetrige Säure (I. 3.), riechende organische Substanzen (I. 5.) und Blei (I. 7.) verwendet man frische Portionen des nicht klaren Wassers und bedient sich dann in der Regel zur Prüfung auf salpetrige Säure zweckmässig der Destillationsmethode, auf Blei aber prüft man, nach vorherigem Abdampfen mit Essigsäure und essigsaurem Ammon (I. 7.), durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die filtrirte Flüssigkeit.

3. Will man auch die das Wasser trübenden Substanzen kennen lernen, so filtrirt man den beim Klären des Wassers in der Flasche gebliebenen Bodensatz (II. 1.) ab und untersucht den auf dem Filter bleibenden Niederschlag. Da derselbe aus dem feinsten Staub verschiedener Mineralien bestehen kann, so behandelt man ihn zunächst mit verdünnter Salzsäure; den darin unlöslichen Theil aber untersucht man nach dem für Silicate angegebenen Gange (§. 205) *).

B. Untersuchung der Mineralwasser.

§. 211.

244 Bei Untersuchung der Mineralwasser erweitert sich der Kreis der Bestandtheile, auf die man Rücksicht zu nehmen hat, schon mehr, namentlich sind es folgende, auf welche man die Prüfung in der Regel weiter ausdehnen muss:

Cäsion, Rubidion, Thalliumoxydul, Lithion, Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul, Borsäure, Titansäure, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff (unterschweflige Säure **), Quellsäure und Quellsatzsäure (Ameisensäure, Propionsäure etc., Stickgas, Sauerstoffgas, leichtes Kohlenwasserstoffgas **).

---

*) In Betreff genauerer Untersuchung vergl. die 6. Auflage meiner Anleitung zur quantitativen chem. Analyse, §. 205. II. 2.

**) In Betreff der eingeklammerten Bestandtheile verweise ich, da Nachweisung und quantitative Bestimmung meist mit einander verbunden werden, auf die betreffenden Abschnitte in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl., §. 206 u. flgde.

Ausserdem hat man noch den aus den Quellen abgesetzten schlamıigen Ocker oder festen Sinter, oder auch den Abdampfungsrückstand ɘhr grosser Wassermengen, auf arsenige Säure, Arsensäure, ntimonoxyd, Kupferoxyd, Bleioxyd, Zinkoxyd, Kobalt-nd Nickeloxydul und andere Oxyde schwerer Metalle zu unterıchen, wobei man aber nicht vorsichtig genug prüfen kann, ob die xyde solcher schweren Metalle auch wirklich aus dem Wasser stamıen und nicht etwa von metallenen Röhren, Hähnen etc. herrühren *). uch in Betreff der Prüfung der Reagentien, welche zu so feinen Unterıchungen dienen sollen, muss ich die allergrösste Vorsicht empfehlen.

1. Untersuchung des Wassers.

a. Arbeiten an der Quelle.

§. 212.

1. Man filtrirt das Wasser, sofern es sich nicht völlig klar erweist, an der Quelle durch ausgewaschenes Filtrirpapier (S. 11) in grosse, mit Glasstöpseln verschliessbare Flaschen. Der auf dem Filter bleibende Niederschlag, welcher ausser den im Wasser suspendirten Flöckchen möglichenfalls auch schon Bestandtheile enthält, welche sich bei der ersten Berührung mit Luft ausscheiden (Eisenoxydhydrat und Verbindungen des Eisenoxyds mit Phosphorsäure, Kieselsäure, Arsensäure), wird auf diese Stoffe so untersucht, wie dies unten §. 214 angegeben ist. 245

2. Auf freie Kohlensäure braucht man in der Regel kaum zu prüfen, weil sich ihre Anwesenheit schon aus dem Augenschein ergibt. Wünscht man jedoch wirkliche Reactionen, so prüft man das Wasser erstens mit frisch bereiteter Lackmustinctur, zweitens mit Kalkwasser; erstere nimmt dadurch eine weinrothe Färbung an, letzteres erzeugt eine Trübung, welche bei Zusatz von überschüssigem Mineralwasser wieder verschwinden muss. 246

3. Auf freien Schwefelwasserstoff prüft man am empfindlichsten mittelst des Geruches. Man füllt zu dem Ende eine Flasche halb voll Mineralwasser, verschliesst mit der Hand, schüttelt und riecht alsdann an der Flasche. — Man findet so öfters deutliche Spuren von Schwefelwasserstoff, welche sich durch Reagentien kaum nachweisen lassen. — Wünscht man sichtbare Reactionen, so tröpfelt 247

*) Vergl. in dieser Hinsicht, wie überhaupt in Bezug auf die ganze Analyse der neralwasser, meine zahlreichen Mineralwasseranalysen, wie solche in meiner Antung zur quantitativen chem. Analyse, 6. Aufl., Bd. II, S. 239 u. 240 aufgeführt ıd.

man in eine grosse, weisse, mit dem Mineralwasser gefüllte Flasche eine Auflösung von Bleioxyd in Natronlauge, stellt die Flasche auf eine weisse Unterlage und beobachtet, indem man von oben hindurchsieht, ob das Wasser eine bräunliche Färbung annimmt oder einen schwärzlichen Niederschlag gibt. Eine andere ebenfalls sehr empfindliche Prüfungsmethode, welche auf der Bildung von Methylenblau beruht, ist die folgende. Man versetzt das zu prüfende Wasser mit $^1/_{50}$ Volumen rauchender Salzsäure, fügt einige Kryställchen von schwefelsaurem Para-Amidodimethylanilin hinzu und, sobald diese gelöst sind, noch 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Eisenchloridlösung. Bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff färbt sich die Flüssigkeit (welche sonst hellroth würde) nach einiger Zeit rein blau (H. Caro, E. Fischer).

Da sowohl die Bräunung durch Schwefelblei als auch die Bildung von Methylenblau eintritt, gleichgültig ob Schwefelwasserstoff oder ein alkalisches Schwefelmetall vorhanden ist, so muss man, wenn die alkalische Beschaffenheit des Wassers das Vorhandensein eines solchen als möglich erscheinen lässt und der Geruch die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs nicht deutlich zu erkennen gibt, zu dessen Nachweisung noch folgenden Versuch anstellen: Man verschliesst eine grosse, mit dem Wasser halb gefüllte Flasche mit einem Korke, in dessen Mitte man ein mit Bleizuckerlösung getränktes und dann mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon befeuchtetes Papierstreifchen befestigt hat, und beobachtet, ob sich dasselbe im Laufe mehrerer Stunden bräunt. Die Flasche schüttelt man von Zeit zu Zeit ein wenig.

248 4. Man versetzt eine grössere Probe des Mineralwassers mit etwas Gerbsäure, eine andere mit etwas Gallussäure. Entsteht durch erstere eine rothviolette, durch letztere eine blauviolette Färbung, so ist Eisenoxydul zugegen. Statt der einzelnen Säuren lässt sich auch Galläpfelinfusion, welche beide enthält, anwenden. Die Färbungen treten erst nach einiger Zeit ein und nehmen von oben — wo die Luft einwirkt — nach unten zu.

249 5. Auf salpetrige Säure und riechende organische Substanzen prüft man nach (241) und (242). Enthält das Wasser Schwefelwasserstoff, so entfernt man denselben vor der Prüfung auf salpetrige Säure durch Zusatz von etwas frisch gefälltem und ausgewaschenem kohlensaurem Bleioxyd und Filtriren.

b. Arbeiten im Laboratorium.

§. 213.

Da man bei der qualitativen Untersuchung gern auch schon einigen Aufschluss über die Verbindungsverhältnisse erhält, in denen die einzelnen Bestandtheile in dem Wasser enthalten sind, so verwendet man am besten eine kleinere Portion, um die Hauptbestandtheile aufzusuchen und, so weit thunlich, ihre Verbindungsverhältnisse und somit den Charakter des Wassers festzustellen, während man alsdann in einer weit grösseren Portion die in geringerer Menge und endlich in einer ganz grossen Quantität, beziehungsweise im Sinter, die in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile sucht. — Man verfährt demgemäss also:

1. Ermittelung der in grösserer Menge vorhandenen Bestandtheile.

a. Man kocht etwa 1,5 Liter des klaren, beziehungsweise an der Quelle filtrirten, Wassers in einer Schale von echtem Porzellan (weniger gut in einem Glaskolben) eine Stunde lang, sorgt aber, indem man von Zeit zu Zeit etwas destillirtes Wasser zugiesst, so dass sich die Menge des vorhandenen Wassers nicht vermindert, dafür, dass sich durch das Kochen bloss die Salze ausscheiden, welche der Vermittelung der Kohlensäure ihre Lösung verdanken. Man filtrirt alsdann und prüft Niederschlag und Lösung nach §. 210. 250

b. Man prüft auf Ammon, organische Materien etc. ebenfalls nach den §. 210 angegebenen Methoden. Sollte sich aus irgend einem Grunde das Wasser zur directen Prüfung auf Ammon nach (240) nicht eignen, so destillirt man es unter Zusatz von etwas frisch ausgekochter Kali- oder Natronlauge und stellt die Prüfung mit dem Destillate an. Ich will an dieser Stelle nochmals ausdrücklich darauf aufmerksam machen, dass die Ammoniakreaction mit Nessler'schem Reagens nicht eintritt, wenn die Flüssigkeit freie Kohlensäure, zweifachkohlensaure Salze oder Schwefelalkalimetalle enthält (vergl. Seite 113).

2. Ermittelung der in geringerer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile.

Man verdampft eine grosse Portion des Wassers, mindestens 10 Liter, in einer Silber- oder Porzellanschale an einem möglichst staubfreien Orte, unter Beobachtung grösster Reinlichkeit zur Trockne. Ent- 251

hält das Wasser kein kohlensaures Alkali, so setzt man reines kohlensaures Kali bis zum geringen Vorwalten zu. Das Abdampfen kann anfangs über der freien Gaslampe geschehen, zuletzt wendet man ein Sandbad an. Die trockene Masse erhitzt man zum ganz schwachen Glühen. Befindet sie sich in einer Silberschale, so kann das gelinde Glühen in dieser ausgeführt werden; befindet sie sich dagegen in einer Porzellanschale, so bringt man deren Inhalt in eine Platin- oder Silberschale und glüht ihn dann gelinde. — Schwärzt sich die Masse beim Glühen, so ist dies ein Zeichen, dass im Wasser organische Materien vorhanden waren *).

Den so erhaltenen Rückstand mengt man gleichmässig und theilt ihn in drei Theile, *a*, *b* und *c*. — *c* betrage etwa die Hälfte, *a* und *b* je ein Viertel.

a. Prüfung auf Phosphorsäure.

252 Man erwärmt die Portion *a* mit etwas Wasser, fügt reine Salzsäure in genügendem Ueberschusse hinzu, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erwärmt den Rückstand wieder mit Salzsäure, verdünnt etwas, filtrirt durch ein mit Salzsäure und Wasser ausgewaschenes Filter, verdampft die Lösung, zuletzt unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure, bis auf einen kleinen Rest, und prüft mit salpetersaurer Lösung von molybdänsaurem Ammon auf Phosphorsäure (§. 142. 10.).

b. Prüfung auf Fluor.

253 Man erhitzt die Portion *b* mit Wasser, fügt Chlorcalcium zu, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und filtrirt den grösstentheils aus kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia bestehenden Niederschlag ab. Nach dem Auswaschen und Trocknen glüht man denselben, übergiesst ihn in einer kleinen Schale mit Wasser, setzt Essigsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt darin, bis aller Geruch nach Essigsäure verschwunden, setzt Wasser zu, erhitzt, filtrirt die Lösung der essigsauren alkalischen Erden ab, wäscht aus, trocknet oder glüht den Rückstand und prüft ihn auf Fluor nach §. 146. 6.

c. Prüfung auf die übrigen in geringer Menge vorhandenen fixen Bestandtheile.

254 Man kocht die Portion *c* wiederholt mit Wasser, filtrirt und wäscht den gebliebenen unlöslichen Theil mit siedendem Wasser aus. Man erhält einen Rückstand α und eine Lösung β.

---

*) Dieser Schluss ist aber nur dann richtig, wenn das Wasser beim Abdampfen vor Staub wirklich geschützt wurde; gelang dies nicht völlig, und will man doch die Gegenwart organischer Stoffe mit Gewissheit feststellen, so ist es nöthig zu dem Behufe eine besondere Portion in einer Retorte einzudampfen. Hat man organische Materien gefunden und will man feststellen, ob dieselben Quellsäure oder Quellsatzsäure sind, so behandelt man einen Theil des Abdampfungsrückstandes nach der §. 214. 3. angegebenen Methode.

α. Der Rückstand besteht grösstentheils aus kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Magnesia, Kieselsäure und — bei Eisenquellen — Eisenoxydhydrat. Er kann aber auch kleine Mengen von Baryt, Strontian, Thonerde, Manganoxydul und Titansäure enthalten, und ist daher auf diese zu prüfen.

Man übergiesst ihn in einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zum geringen Vorwalten, dann 4 bis 5 Tropfen verdünnte Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne, befeuchtet mit nur in geringem Ueberschuss zuzusetzender Salzsäure, fügt später Wasser hinzu, erwärmt gelinde, filtrirt ab und wäscht aus.

aa. Untersuchung des in Salzsäure unlöslichen Rück- 255
standes. Derselbe wird grossentheils aus Kieselsäure bestehen; er kann aber auch schwefelsaure alkalische Erden, Titansäure und Kohle enthalten. — Man erhitzt ihn in einer Platinschale wiederholt mit Flusssäure oder Fluorammonium unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, bis alle Kieselsäure verjagt ist. Zuletzt verdampft man zur Trockne, schmelzt einen etwa gebliebenen Rückstand mit etwas saurem schwefelsaurem Kali, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt und prüft die Lösung durch andauerndes Kochen auf Titansäure. Blieb beim Behandeln der Schmelze mit Wasser ein unlöslicher Rückstand, so wäscht man denselben aus und äschert das Filterchen ein. Steht ein Spectralapparat zu Gebote, so befestigt man die Asche am Oehr des Platindrahtes, setzt einige Zeit der Reductionsflamme aus, befeuchtet mit Salzsäure und prüft spectralanalytisch auf Baryt. Strontian wird sich hier nicht oder nur in kleinen Spuren finden. Steht ein Spectralapparat nicht zu Gebote, so bewahrt man das Product der Einäscherung einstweilen auf.

bb. Untersuchung der salzsauren Lösung. Man versetzt 256
dieselbe in einer Kochflasche mit etwas reinem Salmiak, fügt dann Ammon hinzu, bis die Flüssigkeit eben alkalisch ist, sodann von freiem Ammon freies Schwefelammonium. Man verstopft die bis in den Hals gefüllte Kochflasche und lässt sie in ganz gelinder Wärme 24 Stunden stehen. Ist ein Niederschlag entstanden, so filtrirt man denselben ab, löst ihn in Salzsäure, kocht, fügt Kalilauge (§. 34. c.) im Ueberschuss zu, kocht, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen mit Ammon auf Thonerde*), den Rückstand zum Theil mit kohlensaurem Natron

*) Die Auffindung der Thonerde gibt nur dann das Recht, solche als im Wasser rhanden zu betrachten, wenn das Eindampfen des Wassers etc. in einer Platin- oder ber-, nicht aber in einer Porzellanschale ausgeführt wurde.

vor dem Löthrohr auf Mangan, zum Theil durch Auflösen in Salzsäure und Prüfen der Lösung mit Rhodankalium oder Ferrocyankalium auf Eisen.

In der von dem Schwefelammoniumniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit können noch Spuren von Mangan und Baryt enthalten sein; ausserdem findet sich in derselben aller oder doch fast aller Strontian. Man säuert dieselbe zunächst durch Salzsäure an, concentrirt durch Eindampfen, filtrirt den ausgeschiedenen Schwefel ab, setzt etwas Bromwasser, dann Ammon im geringen Ueberschuss zu und erhitzt. Scheidet sich hierbei noch ein geringer brauner Niederschlag ab, so rührt dieser von Manganspuren her, welche durch Schwefelammonium nicht ausgefällt worden sind. Man filtrirt eventuell ab, fällt das Filtrat mit kohlensaurem Ammon unter Zusatz von Ammon, filtrirt nach längerem Stehen ab, wäscht den Niederschlag aus, trocknet und unterwirft ihn dem Seite 128 beschriebenen Engelbach'schen Verfahren. Die durch Auskochen des geglühten Niederschlages erhaltene Flüssigkeit verdampft man, wenn ein Spectralapparat zu Gebote steht, mit Salzsäure zur Trockne und prüft den Rückstand spectralanalytisch auf Strontian und etwa hier anwesende Barytspuren. — Steht ein Spectralapparat nicht zu Gebote, so verdampft man die durch Auskochen des geglühten Niederschlages mit Wasser erhaltene Flüssigkeit unter Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammon fast zur Trockne, kocht den Rückstand mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Ammon, filtrirt, wäscht aus, trocknet, äschert ein, vereinigt den Rückstand mit dem in (255) aufbewahrten Einäscherungsrückstande, schmelzt mit etwas kohlensaurem Natron, behandelt mit Wasser, wäscht aus, löst den Rückstand in Salzsäure und prüft die Lösung auf Baryt und Strontian nach §. 99.

257 β. Die alkalische Lösung enthält die Alkalisalze, gewöhnlich auch noch Magnesia und Spuren von Kalk. Sie soll nunmehr auf Salpetersäure*), Borsäure, Jod, Brom und Lithion geprüft werden. — Man verdampft dieselbe, bis sie sehr concentrirt geworden, lässt erkalten, stellt die Schale schief, so dass der kleine Rest noch vorhandener Lauge sich von der Salzmasse trennt, bringt mittelst eines Glasstabes einige Tropfen

*) Die Salpetersäure kann beim gelinden Glühen des Rückstandes (251), wenn dieser organische Materien enthält, zerstört worden sein. Ist dies zu fürchten und die Salpetersäure in (250) noch nicht gefunden, so behandelt man zu ihrer Nachweisung eine grössere Portion ungeglühten Rückstandes nach (258).

der concentrirten Lösung auf ein Uhrglas, säuert dieselbe mit Salzsäure eben an und prüft mit Curcumapapier auf Borsäure (§. 144. 6.). Den gesammten Inhalt der Schale verdampft man nun unter Umrühren zur staubigen Trockne und theilt das Pulver in zwei Theile aa. und bb. — aa. betrage zwei Drittel, bb. ein Drittel.

aa. Die grössere Portion prüft man auf Salpetersäure, Jod und Brom. 258

Man zerreibt zu dem Ende dieselbe, kocht das Pulver in einem im Wasserbade zu erhitzenden Kolben mit reinem Weingeist von 90 Proc. dreimal aus und filtrirt jedesmal heiss ab. — Den alkoholischen Auszug versetzt man mit einigen Tropfen Kalilauge, destillirt den Weingeist bis auf einen kleinen Rest ab und lässt erkalten. Scheiden sich Kryställchen aus, so können dieselben salpetersaures Kali sein; man giesst die Flüssigkeit von denselben ab, wäscht die Krystalle mit etwas Weingeist, löst sie in sehr wenig Wasser und prüft die Lösung auf Salpetersäure mittelst Diphenylamins, Brucins oder Indigos (§. 159). Die weingeistige Lösung verdampft man jetzt völlig zur Trockne. Hat man zuvor Salpetersäure noch nicht gefunden, so löst man einen kleinen Theil des Rückstandes in ganz wenig Wasser und verwendet diese Lösung zur Prüfung darauf. — Den grösseren Theil des Rückstandes, beziehungsweise die ganze Menge desselben, behandelt man dreimal mit warmem Alkohol, filtrirt, verdampft das Filtrat unter Zusatz von einem Tropfen Kalilauge zur Trockne, löst den Rückstand in ganz wenig Wasser, säuert mit Schwefelsäure schwach an, setzt etwas reinen Schwefelkohlenstoff und endlich zur Entdeckung des Jods ein Tröpfchen einer Auflösung von salpetriger Säure in Schwefelsäure oder ganz wenig einer Lösung von salpetrigsaurem Kali zu. — Nachdem man geschüttelt und genau beobachtet hat, ob der Schwefelkohlenstoff eine violette oder röthliche Färbung zeigt, woraus die Anwesenheit von Jod zu erkennen, prüft man durch vorsichtigen Zusatz von Chlorwasser zu derselben Flüssigkeit auf Brom nach dem im §. 157 angegebenen Verfahren.

bb. Die kleinere Portion prüft man auf Lithion. 259

Man erwärmt zu diesem Behufe den Rückstand, welcher etwa vorhandenes Lithion als kohlensaures oder phosphorsaures Lithion enthalten muss, mit Wasser, fügt Salzsäure zu bis zur deutlich sauren Reaction, verdampft fast zur Trockne und mischt mit reinem Weingeist von 90 Proc.; hierdurch scheidet man den grössten Theil der Natrium-

und Kaliumverbindungen ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol und prüft den Rückstand, falls ein Spectralapparat zu Gebote steht, mittelst dieses auf Lithion (§. 93. 3.).

Steht dagegen ein solcher nicht zur Verfügung, so nimmt man den eben genannten Rückstand in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid und so viel Kalkmilch zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, kocht, filtrirt, fällt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon, filtrirt die nun von Phosphorsäure und alkalischen Erden befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur bestätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion über. Bevor man aber einen beim Abdampfen mit phosphorsaurem Natron und etwas Natronlauge und Behandeln des Rückstandes mit Ammon und Wasser bleibenden Rückstand als phosphorsaures Lithion betrachtet, ist stets zu untersuchen, ob er auch dessen charakteristische Eigenschaften zeigt (§. 93. 3.).

3. Ermittelung der in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile.

260 Man verdampft 100 bis 150 Liter Wasser in einem grossen, vollkommen reinen eisernen Kessel, bis sich die im Wasser löslichen Salze auszuscheiden beginnen. Enthält das Mineralwasser kein kohlensaures Natron, so fügt man zuvor welches zu und zwar in solcher Menge, dass die Reaction deutlich alkalisch wird. Man filtrirt nach dem Eindampfen die Lösung ab, wäscht den Niederschlag aus, ohne die späteren Waschwasser mit dem ersten Filtrate zu vereinigen, und verfährt also:

a. Den Niederschlag untersucht man nach dem für Sinterabsätze anzugebenden Verfahren, §. 214.

b. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure bis sauer, erhitzt, fällt vorhandene Schwefelsäure eben mit Chlorbaryum aus, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. und verfährt mit der Lösung zur Prüfung auf Cäsium und Rubidium nach §. 93, letzter Absatz. Den in Weingeist unlöslichen Rückstand löst man in Wasser und

versetzt die concentrirte heisse Lösung mit Ammon bis eben zum Vorwalten. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so filtrirt man ab. Die klar gebliebene oder filtrirte, heisse, nur wenig freies Ammon enthaltende Lösung versetzt man mit Jodkalium. Entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab und prüft ihn spectralanalytisch auf Thallium (§. 113. b.).

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 214.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinigkeiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ockers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bei ganz mässiger Wärme, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus. 261

a. Untersuchung des Filtrats.

α. Man erhitzt den grössten Theil des Filtrates auf 70° C., leitet in die Flüssigkeit andauernd und auch noch während des Erkaltens Schwefelwasserstoff, lässt alsdann an einem mässig warmen Orte so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist und filtrirt ab. 262

Nach dem Auswaschen und Trocknen entfernt man den grössten Theil des freien Schwefels durch Digestion und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, dann erwärmt man den Niederschlag gelinde mit etwas gelblichem Schwefelkalium, verdünnt, filtrirt, wäscht mit Schwefelkalium enthaltendem Wasser aus und fällt Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure. Den entstandenen, nach dem Absitzen abfiltrirten, ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag extrahirt man wieder mit Schwefelkohlenstoff, übergiesst — falls ein Rückstand blieb — diesen sammt dem Filterchen in einer kleinen Porzellanschale mit reiner rother rauchender Salpetersäure, erwärmt, bis deren grösster Theil verdampft ist, fügt kohlensaures Natron zu bis zum Vorwalten, dann noch etwas salpetersaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit einer Mischung von Weingeist und Wasser aus und prüft die wässerige Lösung auf Arsensäure (121) und (122), den Rückstand aber auf Antimon und Zinn, und zwar 263

und Kaliumverbindungen ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol und prüft den Rückstand, falls ein Spectralapparat zu Gebote steht, mittelst dieses auf Lithion (§. 93. 3.).

Steht dagegen ein solcher nicht zur Verfügung, so nimmt man den eben genannten Rückstand in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid und so viel Kalkmilch zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, kocht, filtrirt, fällt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon, filtrirt die nun von Phosphorsäure und alkalischen Erden befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur bestätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion über. Bevor man aber einen beim Abdampfen mit phosphorsaurem Natron und etwas Natronlauge und Behandeln des Rückstandes mit Ammon und Wasser bleibenden Rückstand als phosphorsaures Lithion betrachtet, ist stets zu untersuchen, ob er auch dessen charakteristische Eigenschaften zeigt (§. 93. 3.).

3. Ermittelung der in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile.

260 Man verdampft 100 bis 150 Liter Wasser in einem grossen, vollkommen reinen eisernen Kessel, bis sich die im Wasser löslichen Salze auszuscheiden beginnen. Enthält das Mineralwasser kein kohlensaures Natron, so fügt man zuvor welches zu und zwar in solcher Menge, dass die Reaction deutlich alkalisch wird. Man filtrirt nach dem Eindampfen die Lösung ab, wäscht den Niederschlag aus, ohne die späteren Waschwasser mit dem ersten Filtrate zu vereinigen, und verfährt also:

a. Den Niederschlag untersucht man nach dem für Sinterabsätze anzugebenden Verfahren, §. 214.

b. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure bis sauer, erhitzt, fällt vorhandene Schwefelsäure eben mit Chlorbaryum aus, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. und verfährt mit der Lösung zur Prüfung auf Cäsium und Rubidium nach §. 93, letzter Absatz. Den in Weingeist unlöslichen Rückstand löst man in Wasser und

versetzt die concentrirte heisse Lösung mit Ammon bis eben zum Vorwalten. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so filtrirt man ab. Die klar gebliebene oder filtrirte, heisse, nur wenig freies Ammon enthaltende Lösung versetzt man mit Jodkalium. Entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab und prüft ihn spectralanalytisch auf Thallium (§. 113. b.).

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 214.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinigkeiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ockers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bei ganz mässiger Wärme, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus. 261

a. Untersuchung des Filtrats.

α. Man erhitzt den grössten Theil des Filtrates auf 70° C., leitet in die Flüssigkeit andauernd und auch noch während des Erkaltens Schwefelwasserstoff, lässt alsdann an einem mässig warmen Orte so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist und filtrirt ab. 262

Nach dem Auswaschen und Trocknen entfernt man den grössten Theil des freien Schwefels durch Digestion und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, dann erwärmt man den Niederschlag gelinde mit etwas gelblichem Schwefelkalium, verdünnt, filtrirt, wäscht mit Schwefelkalium enthaltendem Wasser aus und fällt Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure. Den entstandenen, nach dem Absitzen abfiltrirten, ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag extrahirt man wieder mit Schwefelkohlenstoff, übergiesst — falls ein Rückstand blieb — diesen sammt dem Filterchen in einer kleinen Porzellanschale mit reiner rother rauchender Salpetersäure, erwärmt, bis deren grösster Theil verdampft ist, fügt kohlensaures Natron zu bis zum Vorwalten, dann noch etwas salpetersaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit einer Mischung von Weingeist und Wasser aus und prüft die wässerige Lösung auf Arsensäure (121) und (122), den Rückstand aber auf Antimon und Zinn, und zwar 263

indem man ihn in verdünnter Salzsäure löst und die Lösung in einem Platinschälchen mit bleifreiem Zinke prüft (123).

264 Blieb beim Behandeln des Schwefelwasserstoffniederschlages mit Schwefelkalium ein Rückstand, so spritzt man denselben nach dem Auswaschen vom Filter ab und erhitzt ihn mit einer kleinen Menge verdünnter Salpetersäure zum Kochen. Man filtrirt dann ab, wäscht aus und übergiesst den Inhalt des Filters zunächst — um einen möglichenfalls hier anwesenden Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd nicht zu übersehen — mit einer heissen Lösung von essigsaurem Ammon. Man prüft alsdann dieses Filtrat mit Schwefelwasserstoff auf Blei, den Inhalt des Filters aber, falls ein solcher vorhanden, auf Baryt und Strontian wie in (256). Die salpetersaure Lösung versetzt man mit reiner Schwefelsäure, verdampft im Wasserbade zur Trockne und verfährt zur Prüfung auf Blei, Kupfer und etwa sonst vorhandene Metalle der 5. Gruppe nach (132).

265 Von der von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit nimmt man zunächst eine Probe, verdampft sie unter Zusatz von überschüssiger Salpetersäure im Wasserbade zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salpetersäure und Wasser, filtrirt und prüft die Lösung mit Molybdänsäurelösung auf Phosphorsäure.

Eine zweite Probe verdampft man, zuletzt unter Zusatz von Salpetersäure, um das meist in grosser Menge vorhandene Eisenchlorür in Eisenchlorid überzuführen, fällt mit in geringem Ueberschusse zuzusetzendem Ammon, erwärmt, filtrirt, wäscht den Niederschlag aus, trocknet denselben, zerreibt ihn, glüht ihn im Wasserstoffstrome andauernd und genügend stark, um das Eisenoxyd in metallisches Eisen überzuführen und behandelt den Rückstand mit ganz verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Salpetersäure, 30 Thle. Wasser), bis das Eisen gelöst ist. Den ungelöst gebliebenen Rückstand schmelzt man mit saurem schwefelsaurem Kali, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt und kocht das Filtrat andauernd. Entsteht ein weisser Niederschlag, so rührt er von Titansäure her (§. 104.8.).

Den Rest der von dem Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit versetzt man in einer Kochflasche mit Salmiak, dann mit Ammon, bis die Flüssigkeit eben alkalisch, endlich mit von freiem Ammon freiem Schwefelammonium, verschliesst die bis zum Halse gefüllte Kochflasche, lässt sie an einem mässig warmen Orte stehen, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit gelb, nicht mehr

grünlich erscheint, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat. Man behandelt ihn alsdann mit verdünnter Salzsäure und verfährt zur Prüfung auf Kobalt, Nickel, Eisen, Mangan, Zink, Thonerde und Kieselsäure nach (152) bis (160).

In der von dem Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällt man den Kalk nebst Strontian und etwa hier anwesendem Baryt mit kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammon aus und prüft den Niederschlag auf Strontian und Baryt nach dem Engelbach'schen Verfahren (S. 128). Schliesslich prüft man die von dem Kalkniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit auf Magnesia.

β. Eine Probe der salzsauren Lösung verdünnt man stark, versetzt mit Chlorbaryum und lässt zwölf Stunden an einem warmen Orte stehen. Weisser Niederschlag: Schwefelsäure.

b. Untersuchung des Rückstandes. 266

Derselbe besteht in der Regel aus Sand, Kieselsäurehydrat, Thon und organischen Materien, kann aber auch, wenn das Wasser schwefelwasserstoffhaltig ist, Schwefel, ferner schwefelsauren Baryt und Strontian enthalten. Man kocht ihn zunächst längere Zeit mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und Aetznatron, um das Kieselsäurehydrat und etwaigen Schwefel zu lösen, und behandelt ihn dann, nach gutem Auswaschen, auf dem Filter mit etwas verdünnter Salzsäure, um etwa vorhandenen Baryt und Strontian unter Zurücklassung etwaigen Thons und Sandes aufzunehmen. Die salzsaure Lösung prüft man nach (256) auf Baryt und Strontian.

2. Auf Fluor prüft man am besten eine besondere Portion des Ockers oder Sinters. Man mengt denselben, wenn er nicht schon viel kohlensauren Kalk enthält, mit etwa der Hälfte seines Gewichtes reinen Kalkhydrates, glüht (bei welcher Gelegenheit sich auch organische Materien zu erkennen geben), rührt den Rückstand mit Wasser an, setzt Essigsäure zu bis zur sauren Reaction, verdampft, bis alle Essigsäure verjagt ist, und verfährt überhaupt nach (253). 267

3. Man kocht den Ocker oder Sinter andauernd mit concentrirter Kali- oder Natronlauge und filtrirt ab. 268

a. Einen Theil des Filtrats säuert man mit Essigsäure an, fügt Ammon zu, filtrirt den Niederschlag von Thonerde- und Kieselsäurehydrat, der in der Regel entsteht, nach zwölf Stunden ab, setzt wieder Essigsäure zu bis sauer, dann eine Lösung

von neutralem essigsaurem Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.

b. Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist (vergl. §. 134. 11.).

Analyse der Acker- oder Walderde.

§. 215.

Wenn auf einem Boden eine Pflanze wächst, so muss der Boden auch alle diejenigen Stoffe enthalten, welche sich in der Pflanze finden, mit Ausnahme von denen, welche ihr durch Luft und Regen zugeführt worden sein können. Es gestattet uns somit die Beobachtung, dass auf einem Boden, z. B. auf einem nackten Felsen, eine Pflanze wächst, deren Bestandtheile wir kennen, einen Schluss auf viele Bestandtheile des Bodens, sie erspart uns in mancher Beziehung eine qualitative Analyse.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann es ganz überflüssig erscheinen, die qualitative Analyse eines Bodens vorzunehmen, auf welchem Pflanzen noch wachsen können, denn die Aschen der Pflanzen enthalten bekanntlich fast immer dieselben Bestandtheile; ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich durch die abweichenden Mengenverhältnisse der einzelnen bedingt. — Nimmt man aber bei der qualitativen Analyse — soweit es durch Schätzung möglich ist — auch Rücksicht auf die Menge der einzelnen Bestandtheile und ferner auf den Zustand, in dem sie sich befinden, so kann eine solche, wenn sie mit einer mechanischen Trennung der Gemengtheile des Bodens und einer Prüfung der physikalischen Eigenschaften*) desselben verbunden

*) In Bezug auf die mechanische Scheidung der Gemengtheile eines Bodens, auf die Prüfung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit vergleiche die „Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile von Franz Schulze“, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 47, S. 241; ferner den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., §. 263, — den Entwurf zur Bodenanalyse von E. Wolff (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 85), — dessen „Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe“, 3. Aufl., Berlin bei Wiegand, Hempel u. Parey, 1875, und W. Knop, Methode zur chemischen Analyse der Ackererden, Zeitschr. f analyt. Chem. 13. 88.

wird, zur Beurtheilung der Bodenbeschaffenheit schon recht brauchbare Resultate liefern, was um so wichtiger ist, als zeitraubende quantitative Analysen für praktische Landwirthe schon ungleich schwieriger ausführbar sind.

Da die Pflanzen nur lösungsfähige Bestandtheile aufzunehmen vermögen, so ist es von besonderer Wichtigkeit, bei der qualitativen Analyse darauf Rücksicht zu nehmen, welche schon durch reines Wasser gelöst werden*), welche zu ihrer Lösung einer Säure (in der Natur hauptsächlich der Kohlensäure) bedürfen, und welche andere endlich weder in Wasser noch in Säuren löslich sind, somit vorläufig der Pflanze Nahrungsstoffe noch nicht liefern können. — In Betreff der letzteren ist es dann weiter interessant, die Frage zu beantworten, ob die Bestandtheile leicht, schwer oder nicht verwitterbar sind und welche Producte sie dabei liefern.

Um diese Gesichtspunkte möglichst zu berücksichtigen, muss man daher bei der Analyse einer Ackererde die schon in reinem Wasser, die nur in Säuren und die gar nicht löslichen Bestandtheile gesondert untersuchen. Die Prüfung auf organische Materien endlich erfordert ein besonderes Verfahren.

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende vier Abtheilungen.

I. Bereitung des Wasserauszuges und Untersuchung desselben.

§. 216.

Man verwendet hierzu etwa ein Kilogramm der lufttrocknen Erde. 269
Die Bereitung eines klaren Wasserauszuges ist nicht ganz leicht, indem man, wenn man nach gewöhnlicher Weise die Erde mit Wasser digerirt oder kocht und dann filtrirt, nur zu bald inne wird, wie sehr der

*) Seit es bekannt geworden, dass die Ackererde in ähnlicher Art wie die poröse Kohle die Eigenschaft besitzt, verdünnten Lösungen die gelösten Körper zu entziehen, hat sich die früher allgemein herrschende Vorstellung berichtigt, welche annahm, dass die in Wasser oder kohlensaurem Wasser löslichen Körper, sobald es im Boden an Lösungsmitteln nicht fehle, im Boden frei circulirten. Wir wissen jetzt, dass dem nicht so ist, dass vielmehr die Ackererde an und für sich lösliche Körper mit einer gewissen Kraft bindet, und erschliessen daraus, dass im Wasserauszuge einer Erde uns die Körper nicht geradezu entgegentreten, welche der Boden in für die Pflanzen unmittelbar verwendbarem Zustande enthält. — Am wenigsten aber dürfen wir erwarten, diese Stoffe im Wasserauszuge in demselben Verhältnisse zu einander zu finden, in welchem sie im Boden enthalten sind; denn die Erde wird diejenigen, in Betreff welcher ihrer Absorptionsfähigkeit Genüge geleistet ist, leicht abgeben, während sie diejenigen mehr oder weniger zurückhält, in Betreff welcher dies nicht der Fall ist. Können wir auch aus diesem Grunde der Untersuchung des Wasserauszugs der Ackererde nicht mehr ganz den Werth beilegen, den man ihr sonst zuerkannte, so ist es doch immerhin nützlich, sich darüber zu unterrichten, welche Stoffe ein Boden an Wasser factisch abgibt. Aus diesem Grunde habe ich die Bereitung und Untersuchung des Wasserauszugs der Erde beibehalten.

von neutralem essigsaurem Kupferoxyd. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist derselbe quellsatzsaures Kupferoxyd. Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit versetzt man mit kohlensaurem Ammon, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, und erwärmt. Entsteht ein bläulich-grüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd.

b. Im Falle man Arsen gefunden hat, verwendet man den Rest der alkalischen Flüssigkeit, um festzustellen, ob dasselbe im Sinter als arsenige oder als Arsensäure vorhanden ist (vergl. §. 134. 11.).

Analyse der Acker- oder Walderde.

§. 215.

Wenn auf einem Boden eine Pflanze wächst, so muss der Boden auch alle diejenigen Stoffe enthalten, welche sich in der Pflanze finden, mit Ausnahme von denen, welche ihr durch Luft und Regen zugeführt worden sein können. Es gestattet uns somit die Beobachtung, dass auf einem Boden, z. B. auf einem nackten Felsen, eine Pflanze wächst, deren Bestandtheile wir kennen, einen Schluss auf viele Bestandtheile des Bodens, sie erspart uns in mancher Beziehung eine qualitative Analyse.

Stellt man sich auf diesen Standpunkt, so kann es ganz überflüssig erscheinen, die qualitative Analyse eines Bodens vorzunehmen, auf welchem Pflanzen noch wachsen können, denn die Aschen der Pflanzen enthalten bekanntlich fast immer dieselben Bestandtheile; ihre Verschiedenheit wird hauptsächlich durch die abweichenden Mengenverhältnisse der einzelnen bedingt. — Nimmt man aber bei der qualitativen Analyse — soweit es durch Schätzung möglich ist — auch Rücksicht auf die Menge der einzelnen Bestandtheile und ferner auf den Zustand, in dem sie sich befinden, so kann eine solche, wenn sie mit einer mechanischen Trennung der Gemengtheile des Bodens und einer Prüfung der physikalischen Eigenschaften*) desselben verbunden

*) In Bezug auf die mechanische Scheidung der Gemengtheile eines Bodens, auf die Prüfung der physikalischen Eigenschaften und der chemischen Beschaffenheit vergleiche die „Anleitung zur Untersuchung der Ackererden auf ihre wichtigsten physikalischen Eigenschaften und Bestandtheile von Franz Schulze“, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 47, S. 241; ferner den betreffenden Abschnitt in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 5. Aufl., §. 263, — den Entwurf zur Bodenanalyse von E. Wolff (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 85), — dessen „Anleitung zur chem. Untersuchung landwirthschaftlich wichtiger Stoffe“, 3. Aufl., Berlin bei Wiegand, Hempel u. Parey, 1875, und W. Knop, Methode zur chemischen Analyse der Ackererden, Zeitschr. f analyt. Chem. 13. 88.

wird, zur Beurtheilung der Bodenbeschaffenheit schon recht brauchbare Resultate liefern, was um so wichtiger ist, als zeitraubende quantitative Analysen für praktische Landwirthe schon ungleich schwieriger ausführbar sind.

Da die Pflanzen nur lösungsfähige Bestandtheile aufzunehmen vermögen, so ist es von besonderer Wichtigkeit, bei der qualitativen Analyse darauf Rücksicht zu nehmen, welche schon durch reines Wasser gelöst werden*), welche zu ihrer Lösung einer Säure (in der Natur hauptsächlich der Kohlensäure) bedürfen, und welche andere endlich weder in Wasser noch in Säuren löslich sind, somit vorläufig der Pflanze Nahrungsstoffe noch nicht liefern können. — In Betreff der letzteren ist es dann weiter interessant, die Frage zu beantworten, ob die Bestandtheile leicht, schwer oder nicht verwitterbar sind und welche Producte sie dabei liefern.

Um diese Gesichtspunkte möglichst zu berücksichtigen, muss man daher bei der Analyse einer Ackererde die schon in reinem Wasser, die nur in Säuren und die gar nicht löslichen Bestandtheile gesondert untersuchen. Die Prüfung auf organische Materien endlich erfordert ein besonderes Verfahren.

Die Untersuchung zerfällt demnach in folgende vier Abtheilungen.

I. Bereitung des Wasserauszuges und Untersuchung desselben.

§. 216.

Man verwendet hierzu etwa ein Kilogramm der lufttrocknen Erde. 269
Die Bereitung eines klaren Wasserauszuges ist nicht ganz leicht, indem man, wenn man nach gewöhnlicher Weise die Erde mit Wasser digerirt oder kocht und dann filtrirt, nur zu bald inne wird, wie sehr der

*) Seit es bekannt geworden, dass die Ackererde in ähnlicher Art wie die poröse Kohle die Eigenschaft besitzt, verdünnten Lösungen die gelösten Körper zu entziehen, hat sich die früher allgemein herrschende Vorstellung berichtigt, welche annahm, dass die in Wasser oder kohlensaurem Wasser löslichen Körper, sobald es im Boden an Lösungsmitteln nicht fehle, im Boden frei circulirten. Wir wissen jetzt, dass dem nicht so ist, dass vielmehr die Ackererde an und für sich lösliche Körper mit einer gewissen Kraft bindet, und erschliessen daraus, dass im Wasserauszuge einer Erde uns die Körper nicht geradezu entgegentreten, welche der Boden in für die Pflanzen unmittelbar verwendbarem Zustande enthält. — Am wenigsten aber dürfen wir erwarten, diese Stoffe im Wasserauszuge in demselben Verhältnisse zu einander zu finden, in welchem sie im Boden enthalten sind; denn die Erde wird diejenigen, in Betreff welcher ihrer Absorptionsfähigkeit Genüge geleistet ist, leicht abgeben, während sie diejenigen mehr oder weniger zurückhält, in Betreff welcher dies nicht der Fall ist. Können wir auch aus diesem Grunde der Untersuchung des Wasserauszugs der Ackererde nicht mehr ganz den Werth beilegen, den man ihr sonst zuerkannte, so ist es doch immerhin nützlich, sich darüber zu unterrichten, welche Stoffe ein Boden an Wasser factisch abgibt. Aus diesem Grunde habe ich die Bereitung und Untersuchung des Wasserauszugs der Erde beibehalten.

eine Thon diese Arbeit erschwert, da er erstlich die Poren des Filters verstopft und zweitens fast immer, wenigstens im Anfange, das Filtrat trübt. — Am geeignetsten erwies sich mir das folgende, zu diesem Behufe von Fr. Schulze (siehe die Anmerkung auf S. 434) vorgeschlagene Verfahren. Man verschliesst die Spitze mehrerer mittelgrosser Trichter mit kleinen Filterchen von starkem Filtrirpapier, befeuchtet diese, drückt sie an die Wände gut an und bringt dann die lufttrockne, nicht pulverisirte oder auch nur zerdrückte Erde (am besten ist es, wenn der grösste Theil derselben aus erbsen- bis wallnussgrossen Klössen besteht) in die Trichter, so zwar, dass dieselben nur etwa zu $^2/_3$ angefüllt werden. Man giesst nun destillirtes Wasser auf, so dass es über der Erde steht, giesst das erst ablaufende Filtrat, wenn es ein wenig trübe sein sollte, nochmals oben auf und lässt ruhig abtropfen, füllt die Trichter von Neuem mit Wasser und setzt dieses Auslaugen fort, bis die Filtrate dem Gewichte nach zwei- bis dreimal so viel betragen als die angewandte Erde. Die Filtrate werden vereinigt und gemischt; von der mit Wasser erschöpften Erde aber ein Theil aufbewahrt.

Die Wasserlösung theilt man in zwei Theile 1 und 2. — 1 betrage $^2/_3$, — 2 betrage $^1/_3$ derselben.

1. Die $^2/_3$ verdampft man in einer Porzellanschale bis zu starker Concentration und prüft dann folgendermaassen:

270 a. Man filtrirt eine Probe ab, prüft die Reaction des Filtrates, hebt einen Theil zur Prüfung auf organische Materien nach (280) auf, den Rest der abfiltrirten Probe aber erwärmt man und fügt Salpetersäure zu. Gasentwickelung zeigt ein kohlensaures Alkali an. Man prüft alsdann mit salpetersaurem Silberoxyd auf Chlor.

271. b. Den Rest der in 1 erhaltenen concentrirten Flüssigkeit bringt man sammt dem Niederschlage, der sich in der Regel gebildet hat, in eine kleine Porzellan- besser Platinschale, verdampft zur Trockne und erhitzt den bräunlichen Rückstand vorsichtig über der Lampe bis zur Zerstörung der organischen Materien. Bei Anwesenheit von salpetersauren Salzen findet hierbei je nach ihrer Menge ein stärkeres oder geringeres Verglimmen statt. — Von dem gelinde geglühten Rückstand prüft man:

α. eine kleine Probe mit kohlensaurem Natron in der Oxydationsflamme auf Mangan (§. 107. 13.); —

β. den Rest erwärmt man mit Wasser, setzt etwas Salzsäure zu (Aufbrausen zeigt Kohlensäure), verdampft zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt und filtrirt ab.

aa. Der ausgewaschene Rückstand enthält meist etwas Kohle, ferner ein wenig Thon (wenn der Wasserauszug nicht völlig klar war), endlich Kieselsäure. Um letztere zu erkennen, durchbohrt man die Spitze des Filters, spritzt den Rückstand durch, kocht mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt, sättigt mit Salzsäure, verdampft zur Trockne und nimmt mit Wasser auf, wobei die Kieselsäure zurückbleibt.

bb. Von der salzsauren Lösung prüft man ein Theilchen mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, ein zweites nach vorherigem Eindampfen mit Salpetersäure mit der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure auf Phosphorsäure, ein drittes mit Rhodankalium auf Eisenoxyd, zum Rest setzt man (zur Abscheidung der Phosphorsäure) einige Tropfen Eisenchlorid, dann vorsichtig Ammon, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch, erwärmt ein wenig, filtrirt, schlägt aus dem Filtrat mit oxalsaurem Ammon den Kalk nieder und verfährt zur Nachweisung der Magnesia, des Natrons und Kalis genau nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse (§. 196 und 197). Ein Theilchen der reinen Chloralkalimetalle prüft man endlich spectralanalytisch auf Lithion.

Thonerde kommt nicht leicht in dem Wasserauszuge 272
vor (Fr. Schulze fand solche nie darin). Sollte man darauf prüfen wollen, so kocht man den durch Ammon erhaltenen Niederschlag mit reiner Kali- oder Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure und Erwärmen mit Ammon.

Von dem 1/3 des Wasserauszuges prüft man, falls man Eisen ge- 273
funden hat, eine Probe mit Ferridcyankalium, eine andere mit Rhodankalium, beide nach Zusatz von etwas Salzsäure, um sich über die Oxydationsstufe zu belehren, in der das Eisen vorhanden ist. — Den Rest des Wasserauszuges prüft man auf Salpetersäure, Ammon und salpetrige Säure nach §. 159. 7., 8. oder 10., — (240 und (241).

Bereitung des Säureauszuges und Untersuchung desselben.

§. 217.

Von der durch Wasser möglichst erschöpften Erde (ein vollstän- 274
es Auswaschen lässt sich meist gar nicht ausführen) erhitzt man

etwa 50 Gramm mit mässig starker Salzsäure (Aufbrausen zeigt Kohlensäure) einige Stunden im Wasserbade und filtrirt. Mit der in der Regel durch Eisenchlorid rothgelb gefärbten Flüssigkeit stellt man folgende Versuche an:

1. Ein Theilchen prüft man mit Rhodankalium auf Eisenoxyd, ein zweites mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul.

275 2. Eine Probe verdampft man zur Trockne, erhitzt den Rückstand bei einer 100° C. nur wenig übersteigenden Temperatur, befeuchtet ihn mit Salzsäure, fügt etwas Wasser zu, erwärmt, setzt etwas mehr Wasser zu und filtrirt die meist durch organische Materie gefärbte, aber beim Glühen an der Luft weiss werdende Kieselsäure ab. Von dem Filtrate prüft man einen Theil mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, das Uebrige dampft man unter wiederholtem Zusatz von Salpetersäure bis auf einen kleinen Rest ein und prüft diesen mit der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure auf Phosphorsäure.

276 3. Eine grössere Portion verwendet man zur Nachweisung des Eisens, Mangans, der Thonerde, des Kalks, der Magnesia, des Kalis und Natrons nach dem gewöhnlichen Gange und verfährt damit, falls nur geringe Mengen von organischen Substanzen in die salzsaure Lösung übergegangen sind, nach (134) u. folgende, im anderen Falle nach (161).

277 4. Ist es von Interesse, zu untersuchen, ob der salzsaure Auszug Arsensäure, Kupferoxyd etc. enthält, so behandelt man den Rest der Lösung mit Schwefelwasserstoff etc., wie es in (262) bis (264) angegeben ist.

5. Auf Fluor prüft man, sofern man es aufsuchen wollte, am besten eine neue Portion geglühter Erde nach (230).

3. Untersuchung der in Wasser und Säuren unlöslichen anorganischen Bestandtheile.

§. 218.

278 Beim Erwärmen mit Salzsäure (274) bleibt immer noch der grösste Theil der Erde ungelöst. Will man auch diesen einer chemischen Untersuchung unterwerfen, so wäscht man ihn aus, trocknet ihn, trennt durch Sieben die gröberen Steine und Steinchen von dem Thon und Sand, scheidet wohl auch noch die beiden letzteren durch Schlämmen und unterwirft schliesslich die einzelnen Gemengtheile dem Gange der Analyse, welchen wir oben für die Silicate kennen gelernt haben (§. 205).

Untersuchung der organischen Bestandtheile des Bodens.

§. 219.

Die organischen Bestandtheile des Bodens, welche auf seine Frucht- 279
ırkeit sowohl durch ihre physikalische als durch ihre chemische Wir-
ıng einen so grossen Einfluss üben, sind theils Pflanzentheile mit noch
kennbarer Structur (Strohtheile, Wurzeln, Samen von Unkräutern etc.),
eils Producte der Verwesung, namentlich Pflanzenverwesungspro-
ıcte, welche gewöhnlich unter dem Namen **Humus** zusammengefasst
erden. Ihren Bestandtheilen und Eigenschaften nach sind dieselben
›n mannigfaltiger Art, je nachdem sie aus der Verwesung stickstoff-
ıltiger oder stickstofffreier Stoffe hervorgegangen — ohne oder
ıter Mitwirkung von Alkalien oder alkalischen Erden entstanden —
ıd in ihren Umsetzungsprocess erst eingetreten, oder aber darin schon
eiter fortgeschritten sind. — Alle diese Bestandtheile (welche noch
›ineswegs erschöpfend untersucht und scharf charakterisirt sind) zu
ndern, wäre eine äusserst schwierige und noch dazu wenig lohnende
rbeit; man kann sich daher bei der qualitativen Analyse einer Erde
Betreff ihrer organischen Bestandtheile sehr wohl mit folgenden
ersuchen begnügen.

a. *Untersuchung der in Wasser löslichen organischen Substanzen.*

Man verdampft die in (270) zu dem vorliegenden Zwecke auf- 280
›wahrte Probe im Wasserbade zur völligen Trockne und behandelt
›n Rückstand mit Wasser. Die in Verbindung mit Basen in Lösung
›wesene Ulmin-, Humin- und Geïnsäure bleiben ungelöst, während
ch **Quellsäure** und **Quellsatzsäure** in Verbindung mit Ammon
sen (**Berzelius**); wie man die letzteren nachweist, ist (268) angegeben.

b. *Behandlung mit kohlensaurem Alkali.*

Von der mit Wasser erschöpften Erde trocknet man eine Portion, 281
ennt durch Absieben die Stroh-, Wurzel- etc. Theilchen sammt den
;einchen von der feineren Erde, digerirt letztere bei 80° bis 90° C.
nige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und
trirt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur sauren Reaction.
;heiden sich braune Flocken aus, so rühren dieselben von **Ulmin-**,
umin- oder **Geïnsäure** her. Je mehr Ulminsäure zugegen ist,
m so heller braun, je mehr Humin- oder Geïnsäure vorhanden ist,
n so dunkler braun ist der Niederschlag.

c. *Behandlung mit kaustischem Alkali.*

Die in b. mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron aus- 282
›zogene und mit Wasser ausgewaschene Erde kocht man mit Kali-

und Kaliumverbindungen ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol und prüft den Rückstand, falls ein Spectralapparat zu Gebote steht, mittelst dieses auf Lithion (§. 93. 3.).

Steht dagegen ein solcher nicht zur Verfügung, so nimmt man den eben genannten Rückstand in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid und so viel Kalkmilch zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, kocht, filtrirt, fällt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon, filtrirt die nun von Phosphorsäure und alkalischen Erden befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur bestätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion über. Bevor man aber einen beim Abdampfen mit phosphorsaurem Natron und etwas Natronlauge und Behandeln des Rückstandes mit Ammon und Wasser bleibenden Rückstand als phosphorsaures Lithion betrachtet, ist stets zu untersuchen, ob er auch dessen charakteristische Eigenschaften zeigt (§. 93. 3.).

3. Ermittelung der in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile.

260 Man verdampft 100 bis 150 Liter Wasser in einem grossen, vollkommen reinen eisernen Kessel, bis sich die im Wasser löslichen Salze auszuscheiden beginnen. Enthält das Mineralwasser kein kohlensaures Natron, so fügt man zuvor welches zu und zwar in solcher Menge, dass die Reaction deutlich alkalisch wird. Man filtrirt nach dem Eindampfen die Lösung ab, wäscht den Niederschlag aus, ohne die späteren Waschwasser mit dem ersten Filtrate zu vereinigen, und verfährt also:

a. Den Niederschlag untersucht man nach dem für Sinterabsätze anzugebenden Verfahren, §. 214.

b. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure bis sauer, erhitzt, fällt vorhandene Schwefelsäure eben mit Chlorbaryum aus, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. und verfährt mit der Lösung zur Prüfung auf Cäsium und Rubidium nach §. 93, letzter Absatz. Den in Weingeist unlöslichen Rückstand löst man in Wasser und

versetzt die concentrirte heisse Lösung mit Ammon bis eben zum Vorwalten. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so filtrirt man ab. Die klar gebliebene oder filtrirte, heisse, nur wenig freies Ammon enthaltende Lösung versetzt man mit Jodkalium. Entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab und prüft ihn spectralanalytisch auf Thallium (§. 113. b.).

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 214.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Un- 261
reinigkeiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ockers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bei ganz mässiger Wärme, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus.

a. Untersuchung des Filtrats.

α. Man erhitzt den grössten Theil des Filtrates auf 70° C., 262
leitet in die Flüssigkeit andauernd und auch noch während des Erkaltens Schwefelwasserstoff, lässt alsdann an einem mässig warmen Orte so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist und filtrirt ab.

Nach dem Auswaschen und Trocknen entfernt man den 263
grössten Theil des freien Schwefels durch Digestion und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, dann erwärmt man den Niederschlag gelinde mit etwas gelblichem Schwefelkalium, verdünnt, filtrirt, wäscht mit Schwefelkalium enthaltendem Wasser aus und fällt Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure. Den entstandenen, nach dem Absitzen abfiltrirten, ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag extrahirt man wieder mit Schwefelkohlenstoff, übergiesst — falls ein Rückstand blieb — diesen sammt dem Filterchen in einer kleinen Porzellanschale mit reiner rother rauchender Salpetersäure, erwärmt, bis deren grösster Theil verdampft ist, fügt kohlensaures Natron zu bis zum Vorwalten, dann noch etwas salpetersaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit einer Mischung von Weingeist und Wasser aus und prüft die wässerige Lösung auf Arsensäure (121) und (122), den Rückstand aber auf Antimon und Zinn, und zwar

und Kaliumverbindungen ab, während alles Lithion in die alkoholische Lösung übergeht. Man verdampft den Alkohol und prüft den Rückstand, falls ein Spectralapparat zu Gebote steht, mittelst dieses auf Lithion (§. 93. 3.).

Steht dagegen ein solcher nicht zur Verfügung, so nimmt man den eben genannten Rückstand in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure auf, fügt ein wenig Eisenchlorid und so viel Kalkmilch zu, dass die Flüssigkeit stark alkalisch reagirt, kocht, filtrirt, fällt das Filtrat mit oxalsaurem Ammon, filtrirt die nun von Phosphorsäure und alkalischen Erden befreite Flüssigkeit ab, verdampft sie zur Trockne, glüht gelinde, bis die Ammonsalze entwichen sind, behandelt den Rückstand nach Zusatz eines Tropfens Salzsäure mit einer Mischung von absolutem Alkohol und wasserfreiem Aether, filtrirt die Lösung ab, concentrirt sie durch Abdampfen und entzündet endlich den Weingeist. Brennt er mit carminrother Flamme, so ist Lithion zugegen. Zur bestätigenden Prüfung führt man es in phosphorsaures Lithion über. Bevor man aber einen beim Abdampfen mit phosphorsaurem Natron und etwas Natronlauge und Behandeln des Rückstandes mit Ammon und Wasser bleibenden Rückstand als phosphorsaures Lithion betrachtet, ist stets zu untersuchen, ob er auch dessen charakteristische Eigenschaften zeigt (§. 93. 3.).

3. Ermittelung der in äusserst kleiner Menge vorhandenen Bestandtheile.

260 Man verdampft 100 bis 150 Liter Wasser in einem grossen, vollkommen reinen eisernen Kessel, bis sich die im Wasser löslichen Salze auszuscheiden beginnen. Enthält das Mineralwasser kein kohlensaures Natron, so fügt man zuvor welches zu und zwar in solcher Menge, dass die Reaction deutlich alkalisch wird. Man filtrirt nach dem Eindampfen die Lösung ab, wäscht den Niederschlag aus, ohne die späteren Waschwasser mit dem ersten Filtrate zu vereinigen, und verfährt also:

a. Den Niederschlag untersucht man nach dem für Sinterabsätze anzugebenden Verfahren, §. 214.

b. Die Lösung versetzt man mit Salzsäure bis sauer, erhitzt, fällt vorhandene Schwefelsäure eben mit Chlorbaryum aus, filtrirt, verdampft das Filtrat zur Trockne, digerirt den Rückstand mit Alkohol von 90 Proc. und verfährt mit der Lösung zur Prüfung auf Cäsium und Rubidium nach §. 93, letzter Absatz. Den in Weingeist unlöslichen Rückstand löst man in Wasser und

versetzt die concentrirte heisse Lösung mit Ammon bis eben zum Vorwalten. Entsteht dadurch ein Niederschlag, so filtrirt man ab. Die klar gebliebene oder filtrirte, heisse, nur wenig freies Ammon enthaltende Lösung versetzt man mit Jodkalium. Entsteht sogleich oder nach längerem Stehen ein Niederschlag, so filtrirt man denselben ab und prüft ihn spectralanalytisch auf Thallium (§. 113. b.).

2. Untersuchung der Sinterabsätze.

§. 214.

1. Man digerirt eine grosse Portion (etwa 200 Grm.) des von Unreinigkeiten durch Auslesen, Absieben, Schlämmen etc. und von anhängenden löslichen Salzen durch Auswaschen befreiten Ockers oder Sinters mit Wasser und Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure), bei ganz mässiger Wärme, bis sich alles Lösliche gelöst hat, verdünnt, lässt erkalten, filtrirt ab und wäscht den Rückstand aus. 261

a. Untersuchung des Filtrats.

α. Man erhitzt den grössten Theil des Filtrates auf 70° C., leitet in die Flüssigkeit andauernd und auch noch während des Erkaltens Schwefelwasserstoff, lässt alsdann an einem mässig warmen Orte so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff nur noch schwach ist und filtrirt ab. 262

Nach dem Auswaschen und Trocknen entfernt man den grössten Theil des freien Schwefels durch Digestion und Auswaschen mit Schwefelkohlenstoff, dann erwärmt man den Niederschlag gelinde mit etwas gelblichem Schwefelkalium, verdünnt, filtrirt, wäscht mit Schwefelkalium enthaltendem Wasser aus und fällt Filtrat und Waschwasser mit Salzsäure. Den entstandenen, nach dem Absitzen abfiltrirten, ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag extrahirt man wieder mit Schwefelkohlenstoff, übergiesst — falls ein Rückstand blieb — diesen sammt dem Filterchen in einer kleinen Porzellanschale mit reiner rother rauchender Salpetersäure, erwärmt, bis deren grösster Theil verdampft ist, fügt kohlensaures Natron zu bis zum Vorwalten, dann noch etwas salpetersaures Natron, erhitzt zum Schmelzen, behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, filtrirt, wäscht mit einer Mischung von Weingeist und Wasser aus und prüft die wässerige Lösung auf Arsensäure (121) und (122), den Rückstand aber auf Antimon und Zinn, und zwar 263

die alkalische Flüssigkeit ab, wäscht den Rückstand aus, fügt zu dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrate so viel verdünnte Schwefelsäure, als zur Austreibung der Kohlensäure, salpetrigen Säure und Salpetersäure erforderlich ist, verdampft, anfangs im Wasserbade, zuletzt bei etwas erhöhter Temperatur, bis schwere Schwefelsäurehydrat-Dämpfe zu entweichen beginnen, lässt erkalten, verdünnt und filtrirt. Diese Flüssigkeit kann man nun entweder direct in den Marsh'schen Apparat bringen, um sie auf Arsengehalt zu prüfen, §. 132. 10. oder man kann sie nach Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure mit Schwefelwasserstoff fällen und einen entstandenen Niederschlag nach (300) behandeln. — Wie leicht einzusehen, wird in nicht wenigen Fällen auch ein einfacheres Verfahren genügen, um eine Flüssigkeit zu erhalten, welche man direct im Marsh'schen Apparate prüfen kann. Von den vielen zu dem Zwecke angegebenen Methoden theile ich daher noch die von H. Fleck*) empfohlene mit.

Man digerirt die zerschnittenen Untersuchungsobjecte 18 bis 24 Stunden lang mit 50 bis 100 Grm. reiner 25 procentiger Schwefelsäure bei 50 bis 60° C. — Sollten nach dieser Digestion, was höchst selten der Fall ist, noch Farbenreste auf dem Objecte zu erkennen sein, so setzt man 3 bis 5 Grm. reiner Salpetersäure von 1,24 specif. Gewicht auf 100 Grm. der 25 procentigen Schwefelsäure zu und setzt die Digestion fort, bis alle Farbenreste zerstört sind. Man filtrirt, wäscht aus, bringt auf 200 CC. und prüft die Flüssigkeit im Marsh'schen Apparate, indem man sie in Antheilen von 20 CC. in denselben bringt. Wurde Salpetersäure zugesetzt, so muss die Flüssigkeit abgedampft werden, bis alle Salpetersäure entfernt ist, bevor man sie auf 200 CC. verdünnt**).

2. Auffindung anorganischer Gifte in Speisen, Leichnamen etc. in gerichtlich-chemischen Fällen***).

§. 222.

286 Zuweilen wird dem Chemiker die Aufgabe gestellt, eine Speise, den Inhalt eines Magens, eine Leiche etc. auf ein etwa darin enthaltenes Gift

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 474.

**) In Betreff anderweitiger zu demselben Zwecke in Vorschlag gekommener Methoden vergl. H. Hager, Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 478, — G. Thoms, ebendaselbst 20. 475, — E. Lyttkens, ebendaselbst 22. 147.

***) Vergleiche hierzu: a) Meine Abhandlung über die Stellung des Chemikers bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen etc. Annal. d. Chem. u. Pharm. 49. 275. und b) Meine und v. Babo's Abhandlung über ein neues, unter allen Umständen sicheres Verfahren zur Ausmittelung und quantitativen Bestimmung des Arsens bei Vergiftungsfällen. Annal. d. Chem. u. Pharm. 49. 287.

zu untersuchen, um den Thatbestand einer unfreiwilligen oder absichtlichen Vergiftung festzustellen, — häufiger aber wird die Frage specieller gestellt und er nur aufgefordert zu entscheiden, ob in der oder jener Substanz ein Metallgift vorhanden sei, — oder auch ganz speciell, ob sie Arsenik, Blausäure oder ein anderes bestimmt genanntes Gift enthalte; sei es nun, dass die Vergiftungserscheinungen zu einer solchen specielleren Frage berechtigen, sei es, dass der Untersuchungsrichter aus anderen Ursachen in der Lage ist oder zu sein glaubt, dieselbe so stellen zu können.

Offenbar ist die Aufgabe um so leichter zu lösen, je specieller die Frage gestellt wird. Aber, auch wenn sie sich nur auf einen bestimmten Stoff, z. B. auf Arsenik, bezieht, der Chemiker handelt am vorsichtigsten, wenn er ein Verfahren einschlägt, das ihm nicht bloss die Auffindung des einen, vielleicht ohne triftige Gründe vermutheten, Giftes gestattet, sondern ihn auch über die Anwesenheit oder Abwesenheit anderer ähnlicher Gifte belehrt, indem eben immer bedacht werden muss, dass das Corpus delicti nur einmal vorhanden ist.

Wollte man aber darin zu weit gehen und etwa ein Verfahren aufstellen, welches sich auf alle möglichen Gifte erstreckte, so liesse sich ein solches offenbar am Schreibtische ausarbeiten; die Praxis würde aber nur zu bald lehren, dass die nothwendige Umständlichkeit eines solchen Verfahrens die leichte Ausführbarkeit und die Sicherheit des Erfolges so sehr beeinträchtigte, dass der Nachtheil grösser wäre als der Vortheil.

Auch gestatten in der Regel die begleitenden Umstände wenigstens einen ziemlich sicheren Schluss auf die Gruppe, welcher das Gift angehört haben muss. — Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, stelle ich im Folgenden

1. ein Verfahren auf, welches die Auffindung der kleinsten Mengen von Arsen, welche bei gerichtlichen Untersuchungen in Betracht kommen können, mit grösster Sicherheit verbürgt, eine Gewichtsbestimmung desselben zulässt und dabei die Auffindung aller anderen Metallgifte gestattet;
2. ein Verfahren zur Ermittelung der Blausäure, welches die Substanz weder zur Untersuchung auf Metallgifte noch auf Alkaloide unbrauchbar macht;
3. ein Verfahren zur Ermittelung des Phosphors, welches ebenfalls die Prüfung auf andere Gifte ohne Schwierigkeit zulässt.

Es macht somit dieser Abschnitt nicht Anspruch darauf, eine vollständige Anleitung zu allen möglichen gerichtlich-chemischen Untersuchungen zu geben; was er aber gibt, ist durch eigene Erfahrung erprobt und bewährt. Auch wird das hier Gebotene in den meisten Fällen ausreichen, zumal ich auch unten, als Anhang zu dem Abschnitt, der über die Alkaloide handelt, die besten Methoden angeben werde zu deren Ermittelung in gerichtlichen Fällen.

sind die Stellen, an denen sie sitzen, geröthet; oft sitzen sie fest in der Haut. b. Von dem ausgegossenen, gleichförmig gemengten Inhalte behandelt man, nachdem sein Gewicht bestimmt worden, $^2/_3$ wie in 1. angegeben wurde, das letzte Drittel bewahrt man auf. — Ganz wie mit einem Magen verfährt man auch mit Gedärmen. In anderen Körpertheilen (etwa mit Ausnahme der Rachenhöhle und des Schlundes) kann sich arsenige Säure in Körnchen oder metallisches Arsen nicht vorfinden, sofern die Vergiftung durch den Mund geschah. — Haben sich Körnchen der fraglichen Art vorgefunden, so prüft man sie nach 1. — andernfalls, oder wenn man noch auf andere Metallgifte prüfen will, verfährt man nach §. 224 oder 225.

B. *Verfahren zur Auffindung in Wasser oder in Salzsäure löslicher Arsen- und anderer Metallverbindungen mittelst der Dialyse*).*

§. 224.

289 Hat man in A. arsenige Säure oder Arsen in Substanz nicht gefunden und geht man in Folge dessen sofort zu dem in §. 225 beschriebenen Verfahren über, wobei die organischen Substanzen durch chlorsaures Kali und Salzsäure gänzlich zerstört werden, so verzichtet man darauf, in der in Arbeit genommenen Portion untersuchen zu können, in welchem Verbindungszustande etwa gefundenes Arsen vorhanden ist; man erhält eine Arsensäure enthaltende Lösung, mag nun das Arsen als arsenige oder Arsensäure, als Metall oder Schwefelarsen etc. zugegen gewesen sein. Diesen Uebelstand kann man umgehen, wenn man zwischen die in A. und die in C. empfohlene Behandlung einen dialytischen Versuch B. einschiebt.

Zur Ausführung desselben bediene man sich des in §. 8, Fig. 5 abgebildeten Apparates. Der Reif besteht aus Holz oder besser aus Guttapercha, er hat 6 Cm. Tiefe und etwa 20 bis 30 Cm. Durchmesser. Wenn der Dialysator fehlerfrei hergestellt ist, giesst man die zu untersuchende Masse (Rückstand und Flüssigkeit von §. 223 A.), nachdem man betreffendenfalls $^2/_3$ des in kleine Stücke zerschnittenen Magens, Darmcanals etc. hinzugefügt und das Ganze 24 Stunden lang bei etwa 32° C. digerirt hat, in denselben, doch so, dass die Flüssigkeit höchstens eine 15 Mm. hohe Schicht bildet, und lässt ihn auf dem in dem grösseren Gefässe enthaltenen Wasser schwimmen, dessen Menge etwa viermal so gross als die der zu dialysirenden Flüssigkeit sein muss. Nach 24 Stunden findet man die Hälfte bis drei Viertel der Krystalloidsubstanzen in dem äusseren Wasser, welches gewöhnlich farblos erscheint. Man concentrirt es durch Abdampfen auf dem Wasserbade, säuert

*) Vergl. §. 8.

chliesslich den grössten Theil mit Salzsäure an, behandelt mit Schwefelwasserstoff und verfährt überhaupt nach (291). War eine in Wasser lsliche Arsenverbindung (oder ein anderes lösliches Metallsalz) zugegen, o erhält man das entsprechende Schwefelmetall in schon fast völlig einem Zustande. Der noch im Dialysator enthaltenen Masse lässt sich adurch, dass man denselben wiederholt auf neuen Wassermengen chwimmen lässt, schliesslich die ganze Quantität der löslichen Krystalloidubstanzen entziehen. — In dem Reste des durch Eindampfen concenrirten Dialysates prüft man schliesslich nach §. 134. 11, ob gefundenes Arsen als arsenige oder als Arsensäure zugegen ist.

Den mit Wasser erschöpften Inhalt des Dialysators wird man in ler Regel am besten auf in Wasser unlösliche Metallverbindungen sogleich nach §. 225 untersuchen, — in manchen Fällen kann es aber zweckmässig sein — namentlich um die Oxydationsstufe oder den Verbindungszustand auch bei in Wasser unlöslichen Verbindungen des Arsens oder anderer Metalle festzustellen — denselben erst mit verdünnter Salzsäure gelinde zu erwärmen und dann aufs Neue der Dialyse zu unterwerfen.

Will man zwischen die Behandlung der zu untersuchenden Objecte nach §. 223 und §. 225 den dialytischen Versuch nicht einschieben (die Untersuchung wird natürlich dadurch in die Länge gezogen), so verwendet man eventuell nach Auffindung eines Metallgiftes das aufgehobene $^1/_3$ des Untersuchungsmaterials zu dem besprochenen dialytischen Versuche, zum Behufe näherer Feststellung der Oxydationsstufe und Verbindungsform des Metalles, vergl. (308), und diese Art des Operirens wird in den meisten Fällen vorzuziehen sein.

C. *Verfahren zur Auffindung des Arsens, in welcher Verbindungsform es sich auch befinden mag, das zugleich eine Gewichtsbestimmung desselben gestattet und auch die Gegenwart oder Abwesenheit aller anderen Metallgifte erkennen lässt*).*

§. 225.

Hat man durch das in A. angegebene Verfahren weder arsenige Säure in Substanz noch metallisches Arsen, auch durch Dialyse keine in Wasser, beziehungsweise in verdünnter Salzsäure lösliche Arsen-

*) Das folgende Verfahren ist im Wesentlichen das, welches ich 1844 in Gemeinschaft mit L. v. Babo ausgearbeitet und veröffentlicht habe, vergl. Annalen der Chem. und Pharm. 49. 308. Dasselbe habe ich seither in sehr häufigen Fällen angewendet und unter meinen Augen anwenden lassen; es hat sich stets bewährt. — Ueber die Vertheilung des Arsens im thierischen Organismus nach Einverleibung von arseniger Säure vergl. E. Ludwig, Zeitschr. für analyt. Chem. 20. 608.

verbindung gefunden, so verdampft man die durch das Schlämmen verdünnte Masse, wenn sie sauer sein sollte, nach Zusatz von reinem kohlensaurem Natron, bis dasselbe eben vorwaltet, in einer Porzellanschale im Wasserbade bis zur breiigen Consistenz, — hierzu mengt man betreffenden Falles, und sofern dies bei der Dialyse noch nicht geschehen sein sollte, $^2/_3$ des in Stücke zerschnittenen Magens, Darmcanals etc. — Liegen zur Untersuchung andere Körpertheile vor (Lunge, Leber etc.), so zerschneidet man sie ebenfalls in kleine Stücke und verwendet $^2/_3$ zur Untersuchung.

Sollten die zu behandelnden Substanzen aus irgend einer Veranlassung Weingeist enthalten, so ist dieser unter allen Umständen zunächst durch Abdampfen zu entfernen.

Das Verfahren zerfällt in folgende Abtheilungen *):

*) Dass zu einer solchen Untersuchung nur Gefässe und Reagentien genommen werden dürfen, von denen man in Folge sorgfältigster Auswahl und Prüfung überzeugt sein kann, dass sie frei von Arsen, wie überhaupt von schweren Metallen und anderen Verunreinigungen sind, versteht sich von selbst. Das zu beschreibende Verfahren erfordert folgende Reagentien: 1. Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gewicht. — Obgleich die Prüfung der Salzsäure auf Reinheit schon §. 28 besprochen ist, so will ich doch hier noch darauf aufmerksam machen, dass man, da die Säure in relativ bedeutender Menge zur Verwendung kommt, auf deren Prüfung auf Arsengehalt eine ganz ausserordentliche Sorgfalt verwenden muss. Zur feinen Prüfung darauf eignen sich namentlich die folgenden Methoden: a) Man erhitzt 1 Liter der Säure unter Zusatz von etwas reinem Eisenchlorür in einem Destillationsapparate und prüft die erst übergehenden 50 CC. mit Hülfe arsenfreien Zinks, ob sie in dem §. 132. 10. beschriebenen Apparate auch bei lange fortgesetztem Versuche keine Spur eines Arsenanfluges in der Glasröhre liefern. Man fülle bei diesem Versuche, wie überhaupt stets, wenn man eine salzsäurehaltige Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat bringt, die Chlorcalciumröhre mit Kalihydratstückchen. b) Man verdampft 1 Liter der Säure nach Zusatz von etwas Wasser und von einigen Körnchen reinen chlorsauren Kalis in einer Schale von echtem Porzellan, indem man von Zeit zu Zeit immer wieder etwas Wasser zufügt, auf einen kleinen Rest und prüft diesen wie bei a) angegeben im Marsh'schen Apparate (Rob. Otto in Fr. J. Otto's Anleit. zur Ausmittelung der Gifte, sechste Aufl. von Rob. Otto S. 146). — Das zur Prüfung a) erforderliche Eisenchlorür bereitet man durch Auflösen von Eisendraht in reiner Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gewicht und andauerndes Erhitzen der Lösung in einem kleinen Destillirapparate. Sobald im Destillate keine Spur Arsen nachzuweisen, ist das Eisenchlorür arsenfrei. — 2. Chlorsaures Kali. Man prüft es am sichersten, indem man eine grössere Menge mit dem doppelten Gewichte Wasser zum Sieden erhitzt und die Lösung unter Umrühren krystallisiren lässt. Man bringt alsdann die Salzmasse auf einen Trichter, lässt die Mutterlauge ablaufen, zersetzt sie durch Erwärmen mit verdünnter arsenfreier Salzsäure und prüft eine Probe auf Schwermetalle überhaupt durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, eine andere verdampft man unter jeweiligem Zusatz von etwas Wasser auf einen kleinen Rest und prüft die Lösung desselben im Marsh'schen Apparate. — 3. Schwefelwasserstoffgas. Da das durch Einwirken von Salzsäure oder Schwefelsäure auf Schwefeleisen dargestellte Schwefelwasserstoffgas in Folge eines Arsengehaltes der Materialien oft etwas Arsenwasserstoff enthält, so darf so dargestelltes bei gerichtlichen Untersuchungen nicht, wenigstens nicht ohne vorherige Reinigung, angewandt werden. Man muss somit bei solchen das Gas entweder aus arsenfreien Materialien entwickeln oder, wenn es nach gewöhnlicher Methode dargestellt wurde, vor seiner Verwendung

1. Entfärbung und Auflösung.

Zu den in der Porzellanschale befindlichen Substanzen, deren Menge 290
beispielsweise 100 bis 250 Grm betragen mag, fügt man so viel reine Salzsäure von 1,10 bis 1,12 specif. Gewicht, dass ihr Gewicht dem Gewichte der in dem Gemenge enthaltenen trocknen Substanzen etwa gleichkommt oder etwas grösser ist, und ferner so viel Wasser, dass das Ganze die Consistenz eines dünnen Breies bekommt. Die zugesetzte Salzsäure betrage keinesfalls mehr als ein Drittel der im Ganzen vor-

reinigen. Obgleich in neuester Zeit mehrere Reinigungsmethoden empfohlen worden sind, welche den Zweck erreichen lassen — Binden des Schwefelwasserstoffs an Magnesia zu Sulfhydrat (Divers und Shimidzu, Zeitschr. f. anal. Chem. 24. 243), — Ueberleiten des Gases über auf 350° C. erhitztes Schwefelkalium (O. v. d. Pfordten, Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 17. 2897) —, so halte ich es doch für noch sicherer, das Gas aus arsenfreien Materialien zu entwickeln und zwar aus Schwefelcalcium oder Schwefelbaryum, welche man durch Glühen von Gyps, beziehungsweise Schwerspath, mit Kohle dargestellt hat. Das Schwefelbaryum ist zum Zwecke der Schwefelwasserstoffentwickelung nach Kosmann's Mittheilung in dem unter Rivot's Leitung stehenden Laboratorium der École des mines in Paris schon seit wenigstens 20 Jahren in Gebrauch, das Schwefelcalcium ist namentlich von Rob. Otto (Fr. J. Otto's Anleit. zur Ausmittelung der Gifte, sechste Aufl. von Dr. Rob. Otto, S. 158) empfohlen worden. Zur Darstellung desselben und zur Entwickelung des Gases empfiehlt derselbe folgendes Verfahren. Man macht aus 7 Thln. entwässertem Gyps, 3 Thln. Kohlenpulver und 1 Thl. Roggenmehl mit Wasser einen steifen Brei, formt daraus Kugeln oder Cylinder, trocknet dieselben völlig aus und glüht sie in einem hessischen, gut bedeckten Tiegel bei starker Hellrothglut. Man bringt dann das gröblich zerschlagene Schwefelcalcium in eine Woulfe'sche Flasche, deren einer Tubulus einen mit Glashahn versehenen Trichter trägt, während in dem anderen die Gasentwickelungsröhre befestigt ist. Lässt man aus dem Trichter auf das mit Wasser übergossene Schwefelcalcium tropfenweise reine Salzsäure fliessen, so entwickelt sich, wenn man genügend umschüttelt, ein ziemlich gleichmässiger Strom von reinem Schwefelwasserstoffgas. In Betreff weiterer Methoden zur Gewinnung arsenfreien Schwefelwasserstoffs vergl. Zeitsch. f. analyt. Chem. 23. 280 und O. v. d. Pfordten, Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 17. 2898. — 4. Rothe rauchende Salpetersäure. Zum Zwecke der Prüfung verdampft man eine grössere Probe in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade zur Trockne und prüft die wässerige Lösung eines etwa bleibenden Rückstandes einerseits mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, andererseits im Marsh'schen Apparate. — 5. Concentrirte Schwefelsäure. Die Prüfung derselben ist bereits §. 24 besprochen. Der Versuch mit dem Marsh'schen Apparate muss lange fortgesetzt werden, wenn sein Resultat sicher sein soll. — 6. Kohlensaures Natron. Die Prüfung desselben siehe §. 46. — 7. Salpetersaures Natron. Dasselbe muss sich klar in Wasser lösen. Die Lösung darf, mit der Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure erhitzt, keinen gelben Niederschlag liefern (§. 133. 9), Schwefelwasserstoff darf die angesäuerte und Schwefelammonium die neutrale Lösung nicht fällen. — 8. Cyankalium. Die Prüfung desselben siehe §. 54. Man versäume nie zu constatiren, dass dasselbe, gemengt mit reinem kohlensaurem Natron, im Porzellanschiffchen in dem §. 132. 12 beschriebenen Apparate andauernd erhitzt, keine Spur eines dunkeln Anfluges in der Glasröhre liefert. — 9. Das zu verwendende ausgewaschene Filtrirpapier prüft man, indem man eine Anzahl Filter mit Salzsäure befeuchtet, längere Zeit stehen lässt, die Säure dann mit etwas Wasser auswäscht und die so erhaltene verdünnte Salzsäure so prüft, wie es oben bei 1. angegeben.

handenen Flüssigkeit. Die Schale wird nun auf dem Wasserbade erhitzt und gleich anfangs und dann in Zwischenräumen von 5 Minuten so lange unter Umrühren chlorsaures Kali*) in Portionen von 0,5 bis 2 g zu der heissen Flüssigkeit gesetzt, bis der Inhalt der Schale ziemlich homogen und dünnflüssig und in der Regel hellgelb geworden ist; das verdampfende Wasser ist dabei von Zeit zu Zeit zu ersetzen. — Wenn man den genannten Punkt erreicht hat, so setzt man nochmals eine Portion chlorsauren Kalis hinzu und nimmt die Schale alsdann von dem Wasserbade. Nach völligem Erkalten bringt man ihren Inhalt vorsichtig, je nach seiner Menge, auf ein leinenes Seihetuch oder ein Filter, lässt die Flüssigkeit völlig ablaufen und erhitzt sie einstweilen, unter Erneuerung des verdunstenden Wassers, auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlor ganz oder fast ganz verschwunden ist. Den Rückstand, welchen ich I nennen will, wäscht man mit heissem Wasser gut aus, trocknet denselben und hebt ihn, deutlich bezeichnet, zu weiterer Untersuchung nach (302) auf. Das Waschwasser verdampft man im Wasserbade bis auf etwa 100 Grm. und vereinigt diese Flüssigkeit sammt einem darin etwa entstandenen Niederschlage mit dem Hauptfiltrate.

291 2. Behandlung der Auflösung mit Schwefelwasserstoff (Abscheidung vorhandenen Arsens als Schwefelarsen, beziehungsweise Abscheidung aller Metalle der fünften und sechsten Gruppe als Schwefelmetalle).

Die nach 1. erhaltene, drei- bis viermal so viel als die angewandte Salzsäure betragende Flüssigkeit bringt man in eine Kochflasche, erhitzt dieselbe auf dem Wasserbade auf 70° C. und leitet etwa 12 Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases hindurch, dann lässt man, unter fortgesetztem Einleiten des Gases, erkalten, spült die Gasleitungsröhre mit etwas Ammon ab, vereinigt die erhaltene ammonhaltige Lösung nach dem Ansäuern mit der Hauptflüssigkeit und stellt die dieselbe enthaltende Kochflasche, mit Filtrirpapier leicht bedeckt, so lange an einen sehr mässig warmen (30° C.) Ort, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist. Der auf diese Weise erhaltene Niederschlag wird auf einem nicht zu grossen Filter gesammelt und so lange mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser kein Chlor mehr enthält. — Filtrat und Waschwasser dampft man, nach nochmaliger Sättigung mit Schwefelwasserstoff, ein. Scheidet sich dabei ein Niederschlag aus, so filtrirt man ihn ab, wäscht ihn aus und vereinigt ihn mit dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Hauptniederschlage. Das durch Abdampfen concentrirte Filtrat aber versetzt man in einer Kochflasche von geeigneter Grösse mit Ammon bis zur alkalischen Reaction, dann mit

*) Anstatt des chlorsauren Kalis kann man sich, wenn man kein Kali in die Masse bringen will, mit bestem Erfolg auch der von Sonnenschein und Jeserich empfohlenen reinen Chlorsäure bedienen, vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 472.

Schwefelammonium, verstopft die fast angefüllte Kochflasche fest und lässt sie bis zu weiterer Prüfung nach (306) einstweilen stehen.

3. Reinigung des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlages. 292

Den in 2. erhaltenen Niederschlag, welcher ausser organischen Materien und freiem Schwefel alles etwa vorhandene Arsen als Schwefelarsen, wie überhaupt alle vorhandenen Metalle der fünften*) und sechsten Gruppe als Schwefelmetalle enthalten muss, trocknet man mit dem Filter in einer kleinen, im Wasserbade erhitzten Porzellanschale völlig, fügt tropfenweise reine, namentlich auch chlorfreie, rauchende Salpetersäure hinzu, bis Alles befeuchtet ist, verdampft alsdann im Wasserbade zur Trockne und wiederholt erforderlichen Falles dieses Behandeln mit Salpetersäure nochmals. Zu dem Rückstande setzt man reines, zuvor erwärmtes Schwefelsäurehydrat bis zu gleichmässiger Befeuchtung, erhitzt alsdann 2 bis 3 Stunden im Wasserbade, zuletzt bei etwas gesteigerter, immer aber nur mässiger Hitze (170° C.) im Luft-, Sand- oder Oelbade, bis die verkohlte Masse eine bröckelige Beschaffenheit annimmt und eine kleine (später wieder zum Ganzen zu setzende) Probe, mit Wasser vermischt, eine nach dem Absitzen farblose oder fast farblose, nicht aber eine bräunliche Flüssigkeit liefert. Sollte dieser Zustand nicht eintreten, sollte der Rückstand vielmehr eine braune, ölige Flüssigkeit darstellen, so fügt man einige Stückchen reines, feines, gut ausgewaschenes, trockenes Filtrirpapier zu und setzt alsdann das Erhitzen fort. Es kann dies getrost gesteigert werden, bis Schwefelsäurehydratdämpfe zu entweichen anfangen; man hat dabei einen Verlust an Arsen nicht zu befürchten. — Beobachtet man diese Regeln, so wird der beabsichtigte Zweck — Zerstörung der organischen Substanzen, ohne Verlust irgend eines Metalles — stets sicher und befriedigend erreicht. — Den Rückstand erwärmt man ein wenig mit einer Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thl. Salzsäure im Wasserbade, filtrirt, wäscht den Rückstand mit kleinen Mengen heissen destillirten Wassers, dem man ein wenig Salzsäure zusetzt, wiederholt aus, vervollständigt das Auswaschen mit siedendem Wasser und vereinigt die, nöthigenfalls durch Abdampfen im Wasserbade concentrirten letzten Waschwasser mit dem Filtrat und den ersten Waschwassern.

Den ausgewaschenen kohligen Rückstand, welchen ich II nenne, trocknet man und hebt ihn genau bezeichnet bis zu weiterer Untersuchung nach (303) auf.

4. Vorläufige Prüfung auf Arsen und auf andere Metallgifte der fünften und sechsten Gruppe (zweite Fällung mit Schwefelwasserstoff). 293

*) Aus sehr sauren Lösungen fällt Schwefelblei und Schwefelcadmium nicht nieder. Sollte aus diesem Grunde Blei oder Cadmium in Lösung geblieben sein, so findet man es in dem durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage (306).

Von der in 3. erhaltenen wasserhellen, höchstens etwas gelblichen Flüssigkeit, welche alles etwa vorhandene Arsen als arsenige Säure enthält, auch Zinn, Antimon, Quecksilber, Kupfer, Wismuth und Cadmium enthalten kann, wird zunächst eine kleine Probe mit einer Mischung von kohlensaurem Ammon mit etwas Ammon vorsichtig und allmählich übersättigt und beobachtet, ob hierbei ein Niederschlag entsteht oder nicht. Nachdem diese Frage entschieden ist, säuert man die Probe mit Salzsäure an, wodurch sich ein durch kohlensaures Ammon etwa entstandener Niederschlag wieder löst, mischt die Probe wieder zu der Hauptflüssigkeit und behandelt dieselbe genau nach der in (291) angegebenen Weise, anfangs unter gelindem Erwärmen, dann ohne solches, andauernd mit Schwefelwasserstoff. — Es können hierbei drei verschiedene Fälle eintreten, welche genau zu unterscheiden sind.

294 a. *Es entsteht durch Schwefelwasserstoff längere Zeit hindurch kein Niederschlag*, aber beim Stehen scheidet sich ein geringer von weisser oder gelblich-weisser Farbe ab. — In dem Falle sind aller Wahrscheinlichkeit nach keine Metalle der fünften und sechsten Gruppe zugegen. — Nichtsdestoweniger behandelt man, um auch die geringsten Spuren von Arsen etc. nicht zu übersehen, den abfiltrirten und ausgewaschenen Niederschlag nach (297).

295 b. *Es entsteht ein rein gelber Niederschlag* von der Farbe des Arsensulfürs. — Man nimmt ein kleines Theilchen der Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Niederschlage, setzt etwas kohlensaures Ammon zu und schüttelt, ohne zu erwärmen, eine Zeit lang. Löst sich der Niederschlag leicht und — bis auf eine Spur Schwefel — vollständig auf, und ist bei der in (293) vorgenommenen Prüfung einer Probe durch kohlensaures Ammon kein Niederschlag entstanden, so ist Arsen und kein anderes Metall zugegen (wenigstens ist von einem andern Metall, Zinn oder Antimon, keine bemerkenswerthe Menge vorhanden). Man versetzt die Auflösung der kleinen Probe in kohlensaurem Ammon mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, fügt die so angesäuerte Probe wieder zu der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach (297). — Löst sich dagegen der Niederschlag in kohlensaurem Ammon nicht oder nur unvollständig, oder ist bei der Prüfung in (293) durch kohlensaures Ammon ein Niederschlag entstanden, so hat man Grund anzunehmen, dass ein anderes Metall, vielleicht neben Arsen, vorhanden ist. Man setzt zu der Probe im Röhrchen ebenfalls Salzsäure bis zur sauren Reaction, vereinigt diese Probe wieder mit der den Hauptniederschlag enthaltenden Flüssigkeit und verfährt alsdann nach (298).

296 c. *Es entsteht ein Niederschlag von anderer Farbe.* — Man muss alsdann annehmen, dass andere Metalle, vielleicht neben Arsen, vorhanden sind. Man verfährt nach (298).

5. Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschlages, wenn man nach (295) Grund hat, darin nur Arsen anzunehmen. — Gewichtsbestimmung des Arsens. 297

Sobald die nach (293) gefällte Flüssigkeit den Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, filtrirt man den gelben Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn erst mit Wasser, dann mit absolutem Alkohol und darauf mit reinem Schwefelkohlenstoff aus, um dem Arsensulfür beigemengten Schwefel zu entfernen. Nachdem man dann den Schwefelkohlenstoff wieder durch absoluten Alkohol und diesen durch Wasser verdrängt hat, übergiesst man den noch feuchten Niederschlag auf dem Filter mit Ammonflüssigkeit, wäscht das Filter (auf dem in diesem Falle nichts Ungelöstes geblieben sein kann) mit verdünntem Ammon vollständig aus, verdampft die ammoniakalische Flüssigkeit in einem kleinen, genau gewogenen Porzellanschälchen im Wasserbade, trocknet den Rückstand bei 100° C., bis er nicht mehr an Gewicht abnimmt und wägt ihn. Zeigt es sich nach der Reduction, dass der Rückstand aus vollkommen reinem Schwefelarsen bestand, so wird für je einen Theil desselben 0,8049 arsenige Säure oder 0,6098 Arsen in Rechnung gebracht. Mit dem Rückstande im Schälchen verfährt man sodann nach (300).

6. Behandlung des reinen Schwefelwasserstoffniederschlages, wenn man nach (295) oder nach (296) Grund hat, darin ein anderes Metall — vielleicht neben Arsen — zu vermuthen. Trennung der Metalle von einander. — Gewichtsbestimmung des Arsens. 298

Liegen Gründe vor, in der nach (293) gefällten Flüssigkeit andere Metalle, vielleicht neben Arsen, zu vermuthen, so filtrirt man, sobald die Fällung mit Schwefelwasserstoff vollständig beendigt und der Geruch nach Schwefelwasserstoff ziemlich verschwunden ist, den Niederschlag auf einem kleinen Filter ab, wäscht ihn vollständig aus, durchbohrt die Spitze des Filters, spritzt den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser vollständig in ein untergestelltes Kölbchen ab, fügt zu der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, erst Ammon, dann etwas gelbliches Schwefelammonium, lässt einige Zeit in gelinder Wärme digeriren und filtrirt alsdann, sofern ein unlöslicher Niederschlag geblieben ist, diesen ab. Der *Niederschlag*, den ich III nennen will, wird ausgewaschen, mit Wasser vom durchbohrten Filter abgespritzt und wohl bezeichnet zur weiteren Untersuchung nach (304) aufbewahrt. — Das Filtrat dagegen verdampft man sammt den Waschwassern in einer kleinen Porzellanschale zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit etwas reiner und chlorfreier rauchender Salpetersäure, verdampft diese ziemlich vollständig und fügt dann, wie dies C. Meyer zuerst empfohlen hat, in kleinen Portionen eine Lösung von reinem kohlensaurem Natron zu, bis dieses vorherrscht. Nun mischt man noch ein Gemenge von 1 Thl. kohlensaurem und 2 Thln.

salpetersaurem Natron in genügender, aber auch nicht zu grosser Menge zu, verdampft zur Trockne und erhitzt den Rückstand sehr allmählich bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten zieht man mit kaltem Wasser
299 aus. Bleibt ein Rückstand, so filtrirt man denselben, ich will ihn IV nennen, ab, wäscht ihn mit einer Mischung von gleichen Theilen Weingeist und Wasser aus und hebt ihn zur weiteren Untersuchung nach (305) auf. Die Lösung, worin alles Arsen als arsensaures Natron enthalten sein muss, mischt man mit der durch Abdampfen der Waschflüssigkeit erhaltenen alkoholfreien Lösung, säuert mit reiner verdünnter Schwefelsäure allmählich und vorsichtig stark an, verdampft in einer kleinen Porzellanschale, prüft die stark eingeengte Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Schwefelsäure, ob die Menge der letzteren hingereicht hat, alle Salpetersäure und salpetrige Säure auszutreiben, und erhitzt zuletzt vorsichtig, bis schwere Dämpfe von Schwefelsäurehydrat zu entweichen beginnen. Zum erkalteten Rückstande fügt man, zur Reduction der Arsensäure zu arseniger Säure, 5 bis 10 CC. einer Auflösung von schwefliger Säure in Wasser, erhitzt auf dem Wasserbade bis der Ueberschuss der schwefligen Säure entwichen ist, verdünnt etwas mit Wasser, bringt die Lösung in eine kleine Kochflasche und leitet, während man dieselbe auf 70° C. erhitzt, mindestens sechs Stunden lang einen langsamen Strom gewaschenen Schwefelwasserstoffgases ein; zuletzt lässt man unter fortwährendem Einleiten erkalten. Ist Arsen zugegen, so entsteht ein gelber Niederschlag. Man filtrirt ihn, sobald er sich vollständig abgesetzt und die Flüssigkeit ihren Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verloren hat, ab, wäscht ihn in der (297) beschriebenen Weise aus, löst ihn in Ammon und verfährt mit der Lösung zur Gewichtsbestimmung des Arsens etc. nach (297).

7. Reduction des Schwefelarsens.

300 Auf die Darstellung des metallischen Arsens aus dem Schwefelarsen, welche den Schlussstein des Beweises von der Anwesenheit des Arsens liefern soll, muss die grösste Sorgfalt verwendet werden. — Man bedient sich hierzu am sichersten und besten der in §. 132. 12. empfohlenen Methode, d. h. man schmelzt die mit Cyankalium und Soda gemengte, in einem Porzellanschiffchen befindliche Arsenverbindung im langsamen Kohlensäurestrome. Dieses Verfahren ist gerade deshalb für gerichtliche Fälle so geeignet, weil es neben dem Vorzug grosser Genauigkeit sichere Gewähr gegen jede Verwechselung des Arsens mit einem anderen Körper (namentlich Antimon) bietet. Man achte sorgfältig darauf, dass der ganze Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist, dass der Inhalt des Schiffchens vollkommen getrocknet wird, auch beim Erhitzen nicht spritzt und dass der Gasstrom die richtige Stärke hat, bevor man erhitzt. Ein directes Erhitzen der Mischung von Cyankalium, kohlensaurem Natron und der auf Arsen zu prüfenden Substanz im Glasrohre ‘'nge ganz zu vermeiden, bis wieder arsenfreie Glasröhren zu

haben sind, vergl. Seite 212 unten. — Apparate zur Entwickelung der Kohlensäure, welche ein Reguliren des Kohlensäurestromes nicht gestatten, dürfen für den vorliegenden wichtigen Versuch nicht benutzt werden.

Zur Reduction kann man geradezu das erhaltene Schwefelarsen verwenden. Man nimmt aber wo möglich nicht die ganze Menge des in dem Schälchen enthaltenen, durch Abdampfen der ammoniakalischen Lösung gewonnenen Rückstandes, sondern nur einen kleinen Theil desselben, um die Reduction nöthigenfalls mehrmals wiederholen zu können. — Ist der Rückstand so gering, dass man Theilchen desselben nicht wohl herausnehmen kann, so löst man ihn in einigen Tropfen Ammon, fügt ein paar Körnchen kohlensaures Natron zu, verdampft unter Umrühren im Wasserbade zur Trockne und verwendet zur Reduction Theilchen dieser Masse *).

Nach beendigter Operation schneidet man die Reductionsröhre 301
(Fig. 44) zwischen dem verengten Theile und dem Orte, wo das Schiffchen stand, ab, hebt den vorderen, den Arsenspiegel enthaltenden Theil

Fig. 44.



auf, das Schiffchen aber übergiesst man mit Wasser, filtrirt nach dem Aufweichen der Salzmasse die Lösung ab, versetzt letztere mit Salzsäure, bis sie sauer ist, leitet Schwefelwasserstoff ein und beobachtet, ob hierdurch ein Niederschlag entsteht. — Hat man das Schwefelarsen als solches reducirt, so kann ein ganz geringer gelber Niederschlag von Schwefelarsen entstehen **); wären in der Wasserlösung der Schmelze Antimonspuren zugegen gewesen, so würde der Niederschlag orangefarben und in kohlensaurem Ammon unlöslich sein. — Nachdem alle löslichen Salze der geschmolzenen Masse ausgezogen sind, untersucht man den vielleicht gebliebenen metallischen Rückstand auf Zinn- und Antimon-Spuren (denn nur Spuren dieser beiden Metalle können sich, wenn man das angegebene Verfahren genau befolgt hat, hier vorfinden). Sollten dieselben irgend erheblich sein, so müsste in Betreff der Gewichtsbestimmung des Arsens eine entsprechende Correction vorgenommen werden.

*) Noch aus einer $^1/_{100}$ Mgr. arseniger Säure entsprechenden Menge von Arsensulfür erhält man einen deutlich erkennbaren Spiegel (W. Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 531).

**) Bei Reduction einer 1 Mgr. arseniger Säure entsprechenden Menge Arsensulfür erhielt W. Fresenius keinen erkennbaren Niederschlag (Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 533).

8. Untersuchung der aufbewahrten Rückstände auf anderweitige Metalle der fünften und sechsten Gruppe.

302 a. Rückstand I, vergl. (290).

Derselbe kann namentlich Chlorsilber und schwefelsaures Bleioxyd*), möglichenfalls auch Zinnoxyd und schwefelsauren Baryt enthalten.

Man äschert denselben in einer Porzellanschale ein, verbrennt die Kohle mit Hülfe von etwas salpetersaurem Ammon, zieht den Rückstand mit Wasser vollständig aus, trocknet den unlöslichen Theil und schmelzt ihn mit kohlensaurem Natron und Cyankalium in einem Porzellantiegel andauernd. Nach dem Erkalten erschöpft man die Masse mit Wasser, behandelt den Rückstand zunächst mit verdünnter Essigsäure, um etwa entstandenen kohlensauren Baryt auszuziehen, erwärmt den meist noch gebliebenen Rückstand mit Salpetersäure und untersucht die salpetersaure Lösung nach (109), einen etwa gebliebenen, in Salpetersäure unlöslichen Rückstand aber nach §. 203. — Den Wasserauszug der Cyankaliumschmelze säuert man mit Salpetersäure an. Entsteht dabei eine Trübung, so lässt man absitzen, filtrirt ab und prüft — weil Spuren von Silber in die cyankaliumhaltige Lösung übergegangen sein können — den Niederschlag auf Silber nach §. 115. 8. — Von der erhaltenen essigsauren Lösung behandelt man, um hier möglichenfalls vorhandene Bleispuren nicht zu übersehen, zunächst eine Probe mit Schwefelwasserstoff und prüft dann den Rest, beziehungsweise die von etwa ausgeschiedenem Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit, mit Gypslösung auf Baryt.

303 b. Rückstand II, vergl. (292).

Der bei der Reinigung des rohen Schwefelwasserstoffniederschlages mit Salpetersäure und Schwefelsäure erhaltene kohlige Rückstand, welcher namentlich Blei*), Quecksilber**) und Zinn, aber auch Wismuth, Antimon und schwefelsauren Baryt enthalten kann, wird mit Königswasser andauernd gelinde erhitzt. Nach dem Abfiltriren wäscht man den Rückstand mit Wasser aus, dem man anfangs etwas Salzsäure zugefügt hat. — Das durch das Waschwasser verdünnte Filtrat behandelt man mit Schwefelwasserstoff und untersucht einen etwa entstehenden Niederschlag nach §. [illegible], den in Königswasser unlöslichen Rückstand

*) In Betreff specieller Nachweisung [illegible] des Silbers in organischen Substanzen vergl. [illegible] Zeitschr. f. analyt. Chem. [illegible]. — V. Lehmann daselbst 22, [illegible]. — [illegible] daselbst [illegible]. — V. Lehmann (daselbst 22, [illegible]).

**) In Betreff specieller Methoden zur Nachweisung des Quecksilbers in organischen Substanzen vergl. [illegible] Zeitschr. f. anal. Chem. 7, [illegible], — Mayençon und Bergeret daselbst 13, [illegible]. — E. Ludwig (daselbst 17, 395 und 20, 475). — [illegible] daselbst 17, [illegible]. — [illegible] (daselbst 17, 526), — V. Lehmann (daselbst 22, [illegible] und 23, [illegible]. — E. Paschkis (daselbst 22, 295).

:hert man ein, schmelzt die Asche mit kohlensaurem Natron und ankalium und verfährt mit der Schmelze wie in (302).

c. Rückstand III, vergl. (298). 304

Der in Schwefelammonium unlösliche Niederschlag ist auf die :talle der Gruppe V nach §. 193 zu prüfen*).

d. Rückstand IV, vergl. (299).

Derselbe kann Zinn und Antimon, auch wohl etwas Kupfer ent- 305
lten. Man behandelt denselben nach (123).

. Untersuchung des Schwefelammoniumniederschlages auf Metalle der vierten und dritten Gruppe, namentlich auf Zink, Chrom und Thallium**).

Die in (291) vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirte 306
Flüssigkeit ist oben bereits mit Schwefelammonium versetzt worden. Hierdurch wird in der Regel ein Niederschlag entstanden sein, welcher aus Schwefeleisen und phosphorsaurem Kalk besteht, aber auch die anderen Metalle der dritten und vierten Gruppe, insbesondere auch Schwefelzink, Schwefelthallium und Chromoxydhydrat, ferner — wenn mit Schwefelwasserstoff aus zu saurer Lösung gefällt wurde — Schwefelblei und Schwefelcadmium enthalten kann. Man filtrirt und untersucht das Filtrat nach (307), den Niederschlag aber wäscht man mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus, verschliesst die Trichteröffnung, übergiesst den Niederschlag mit einer Mischung von 1 Thl. Salzsäure mit 4 bis 5 Thln. Schwefelwasserstoffwasser und lässt längere Zeit stehen. Nachdem man die Flüssigkeit hat ablaufen lassen, wiederholt man nöthigen Falles die Behandlung eines im Filter gebliebenen Rückstandes mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser. Lässt ein solcher darauf schliessen, dass hier noch Metalle der fünften Gruppe zugegen sein können, so verdünnt man die abgelaufene Lösung genügend, leitet Schwefelwasserstoff ein, filtrirt einen etwa entstehenden Niederschlag auf dem den Rückstand enthaltenden Filter ab, wäscht aus und untersucht den Filterinhalt auf Blei, Cadmium, Nickel und Kobalt. Man löst ihn zu dem Behufe durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure und scheidet etwa vorhandenes Blei durch Abdampfen mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure ab.

*) Ueber Verbreitung des Kupfers im Thierreiche und speciellen Nachweis :sselben in thierischen Substanzen vergl. Ulex (Zeitschr. f. anal. Chem. 5. 260 d 21. 480), — H. Lossen (daselbst 5. 261).

**) Ueber die giftigen Eigenschaften des Thalliums vergl. Lamy, Journ. f. prakt. .em. 91. 366. — Ueber die Entdeckung des Thalliums in gerichtlichen Fällen mit- .st der Elektrolyse vergl. Marmé, Zeitschrift f. analyt. Chem. 6. 503.

Aus dem Filtrate versucht man, nach Zusatz von etwas Salzsäure, etwa anwesendes Cadmium zu fällen und scheidet endlich etwa vorhandenes Nickel oder Kobalt durch Schwefelammonium ab. — Das von Nickel und Kobalt wie von Blei und Cadmium freie saure Filtrat versetzt man mit Ammon bis alkalisch, dann mit gelblichem Schwefelammonium und lässt 24 Stunden unter gelindem Erwärmen stehen. Bildet sich ein Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen. Man löst ihn dann in verdünnter Salzsäure, filtrirt und setzt zu einer Probe Jodkaliumlösung. Erhielte man einen blassgelben Niederschlag von Thalliumjodür, so müsste man die ganze Lösung mit Jodkalium fällen. Der Niederschlag wäre dann weiter spectralanalytisch auf Thallium zu prüfen. — Die Thallium nicht oder nicht mehr enthaltende Lösung dampft man unter Zusatz von etwas Salpetersäure bis auf einen kleinen Rest ein und prüft diesen auf Zink und Chrom nach (144).

10. Untersuchung der vom Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit.

307 Die in (306) von dem Schwefelammoniumniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit kann noch einen Theil, möglichenfalls auch alles anwesende Chrom enthalten, weil das Chromoxyd aus einer organische Materien enthaltenden Lösung durch Ammon und Schwefelammonium nicht vollständig gefällt wird; auch kann sich in derselben noch Baryt finden, denn wenn ein lösliches Barytsalz vorhanden ist, enthält der Rückstand I nur so viel Baryt, als der in der Masse vorhandenen oder bei der Behandlung derselben mit Salzsäure und chlorsaurem Kali entstehenden Schwefelsäure entspricht, — und der durch Schwefelwasserstoff entstandene Niederschlag nur so viel, als die aus der Einwirkung der Luft auf den Schwefelwasserstoff hervorgegangene Schwefelsäure zu fällen vermochte. Um nun Chrom und Baryt nachzuweisen, ist die Flüssigkeit unter genügendem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu verdampfen, bis sich Schwefelsäuredämpfe zu verflüchtigen beginnen. Nach dem Erkalten verdünnt man, filtrirt, wäscht aus und verflüchtigt den abfiltrirten Schwefel. Bliebe hierbei ein Rückstand, so wäre derselbe auf schwefelsauren Baryt zu prüfen (208). Das schwefelsaure Filtrat neutralisirt man mit kohlensaurem Natron, verdampft zur Trockne, glüht den der Hauptsache nach aus schwefelsaurem Kali bestehenden Rückstand, um das schwefelsaure Ammon zu entfernen, schmelzt den Rückstand mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali und prüft die Wasserlösung der Schmelze auf Chrom.

11. Prüfung auf die Verbindungszustände gefundener Metalle.

Hat man in (300) Arsen gefunden oder ergab sich bei Untersuchung der Rückstände I, II, III, IV, bei der des Schwefelammoniumniederschlages und der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit eines der verdächtigen Metalle, so muss man den Nachweis versuchen, in welcher Verbindungsform das Metall in der ursprünglichen Substanz vorhanden ist. Die Entscheidung dieser Frage ist immer von Wichtigkeit, von entscheidender Bedeutung aber namentlich bei den Metallen, welche in manchen Verbindungsformen giftig, in anderen unwirksam sind, wie dies z. B. bei Baryum der Fall, welches als Chlorbaryum oder kohlensaurer Baryt giftig, als Schwerspath aber unwirksam ist, oder bei Chrom, welches in Form von chromsaurem Kali giftig, in Form von Chromoxyd unwirksam ist. 308

Zur Lösung dieser Fragen bietet die Dialyse in der Regel ein geeignetes Mittel. Hat man daher dieselbe nicht zwischen A. §. 223 und C. §. 225 eingeschoben, so muss man das aufbewahrte Drittel der Substanz nach §. 224 behandeln, um die zur Ermittelung des Verbindungszustandes eines aufgefundenen verdächtigen Metalles geeigneten Lösungen zu erhalten.

D. *Modificationen des in C. beschriebenen Verfahrens* *).

An dem in C. beschriebenen Verfahren lassen sich natürlich mannigfache Abänderungen anbringen, auf deren Beschreibung ich um so eher verzichten kann, als die Umstände sich doch nicht alle voraussehen lassen, unter denen sie etwa den angegebenen Methoden gegenüber Vortheile bieten können; auf zwei Modificationen aber, welche sich auf eine abweichende Art der Darstellung metallischen Arsens beziehen, muss ich aufmerksam machen. 309

1. Während der in (300) vorgeschriebene Gang Antheile des gewogenen Schwefelarsens durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron und Cyankalium reduciren lässt, empfiehlt J. Otto wie Rob. Otto **) nicht das Schwefelarsen, sondern die daraus zu erhaltende Arsensäure der Reduction mit Cyankalium zu unterwerfen. Man dampft alsdann über dem in dem Schälchen be-

---

*) In Betreff der Abscheidung des Arsens als Chlorarsen nach der ursprünglich von Schneider und von Fyfe angegebenen Methode durch Destillation vergl. Selmi (Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5. 289, — H. Hager, Pharm. Centralhalle 22. 169 und J. A. Kaiser, Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 250 und 22. 478, — E. Fischer, daselbst 21. 266, — Hufschmidt, daselbst 24. 255, — Beckurts, Pharm. Centralhalle 25. 488.

**) F. J. Otto's Anleit. zur Ausmittelung der Gifte, sechste Aufl. von Rob. Otto, S. 190.

findlichen Schwefelarsen concentrirte Salpetersäure ab, wenn nöthig wiederholt, entfernt jede Spur von Salpetersäure durch öfteres Befeuchten des Rückstandes mit Wasser und Eintrocknen, weicht dann den Rückstand mit einigen Tropfen Wasser auf, gibt zerriebenes kohlensaures Natron hinzu, so dass eine alkalische Masse entsteht, und trocknet diese im Schälchen, unter öfterem Umrühren, vollständig aus, indem man Sorge trägt sie in die Mitte des Schälchens auf einen möglichst kleinen Raum zu bringen. Diese Masse ist dann auch sehr gut zur Reduction geeignet. — Man hat bei diesem Verfahren mit Sorgfalt darauf zu achten, dass der Rückstand schlechterdings **keine** Spur von Salpetersäure oder salpetersaurem Salz mehr enthalten darf, widrigenfalls beim Glühen mit Cyankalium eine Verpuffung entstehen und der Versuch misslingen würde.

2. Anstatt die in (299) erhaltene Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen, kann man sie auch direct nach der §. 132. 10. beschriebenen Weise im Marsh'schen Apparate prüfen *). Ist Arsen in irgend grösserer Menge vorhanden, so wird schon ein Theil der zuvor gemessenen oder gewogenen Flüssigkeit genügen, um deutliche Arsenspiegel zu bekommen, und man kann dann deren Rest zur quantitativen Bestimmung des Arsens benutzen. Sind aber nur minimale Mengen Arsen zugegen, so dass man nach und nach die ganze Menge der Flüssigkeit in den Marsh'schen Apparat zu bringen genöthigt ist, um einen deutlichen Arsenspiegel zu erhalten, so muss auf eine quantitative Bestimmung des Arsens verzichtet werden. Um von dem Arsen, welches als Arsenwasserstoff entweicht, nichts zu verlieren, empfiehlt es sich, das aus der erhitzten Röhre austretende Gas in eine mit Salpetersäure angesäuerte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu leiten (§. 134. 6.).

Von welcher Wichtigkeit es bei dem beschriebenen Verfahren ist, ein Zink zu verwenden, welches absolut frei von Arsen ist, habe ich bereits §. 132. 10. aus einander gesetzt. Hier will ich daher nur noch sagen, dass man sich bei gerichtlichen Untersuchungen eines Zinkes nur dann bedienen darf, wenn es frei von Schwefelmetall ist, und wenn eine der zum gültigen Versuche zu verwendenden Menge gleiche Quantität, beim vollständigen Auflösen in der reinen, auch beim gültigen Versuche zu verwendenden Schwefelsäure in dem §. 132. 10. beschriebenen Apparate, in der richtig erhitzten Glasröhre nicht den geringsten Arsenanflug liefert. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass alle gegenwärtig vorkommenden Glasröhren Arsen enthalten, handelt man vorsichtig, wenn

---

...tion der Arsensäure durch schweflige Säure ist alsdann unnöthig.

man zur Prüfung des Zinks und der Schwefelsäure wie zum gültigen Versuche Theile derselben Glasröhre nimmt. — Zu einer etwa als nothwendig erachteten Constatirung, dass erhaltene Spiegel in der That Arsenspiegel sind, wähle man die Behandlung des Spiegels mit Schwefelwasserstoff etc., vergl. S. 211.

II. Verfahren zur Ausmittelung der Blausäure.

§. 226.

Hat eine wirkliche oder muthmaassliche Vergiftung mit Blausäure 310
oder mit Cyankalium, welches der Blausäure gleich wirkt und — weil vielfach technisch verwendet — leichter zu erhalten ist, stattgefunden, und soll die Blausäure aus Speisen oder dem Inhalte eines Magens abgeschieden und nachgewiesen werden, so ist es vor Allem nöthig, rasch zu handeln, und zwar zunächst deshalb, weil die Blausäure als ein leicht zersetzbarer Körper sich sonst zerlegen kann*), sodann aber auch noch aus dem Grunde, weil sich — wenigstens nach der Ansicht einiger Forscher — beim Fäulnissprocess thierischer Substanzen Cyanverbindungen bilden können, eine Ansicht, welche allerdings noch nicht als sicher bewiesen gelten kann**). — Handelt es sich um die Untersuchung einer Leiche, so kommt ausser dem Magen und Darmcanal auch das Blut, das Gehirn, die Leber und der Urin in Betracht.

Da es ausser den giftigen Cyanverbindungen, zu denen vor Allem Blausäure und Cyankalium zu rechnen sind, auch nicht giftige gibt, von denen das Ferro- und Ferridcyankalium sowie das Berlinerblau die bekanntesten sind, und da bei Einwirkung selbst schwacher Säuren auf die letzteren ebenfalls geringe Antheile ihres Cyangehaltes in Blausäure übergehen, so sind vor Allem einige Vorversuche nöthig, um festzustellen, welche Methode zur Abscheidung des Cyanwasserstoffs man zu wählen hat, um sicher auf ursprüngliche Anwesenheit von Blausäure oder Cyankalium schliessen zu können.

---

*) Die Zersetzung der Blausäure in Leichen erfolgt bald schneller bald langsamer; aber es dauert doch in der Regel längere Zeit, bis alle Blausäure, welche in den Organismus gelangte, zersetzt ist. — Vergl. in Betreff der in dieser Frage gemachten Erfahrungen Dragendorff, die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, 2. Aufl. Petersburg bei Schmitzdorff, S. 59, — Buchner, Journ. f. prakt. Chem. 104. 338, — Bonjean (Pharm. Centralhalle 1871. 199), — H. Struve (Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 14 u. 19), — Rennard (daselbst 13. 110), — Reichard (Arch. d. Pharm. 219. 204), — Sokoloff (Zeitschr. f. anal. Chem. 14. 423).

**) Vergl. in Betreff dieser Frage Taylor in Dragendorff (a. a. O. S. 60), — Bonjean (Pharm. Centralhalle 1871. 199), — W. Preyer (Zeitschr. f. anal. Chem. 12. 23).

A. Vorversuche.

311 1. Man prüft den Geruch der zu untersuchenden Substanz. Blausäure, wenn sie in irgend erheblicher Menge in von fremden riechenden Körpern freien Substanzen zugegen ist, gibt sich dann sofort zu erkennen. Sind aber zu prüfende Leichentheile schon in Fäulniss übergegangen, so kann der Blausäuregeruch durch den Geruch der faulenden Substanzen ganz verdeckt werden. Der Geruch allein kann jedoch nie als hinlänglicher Beweis der Anwesenheit von Blausäure gelten, zumal Benzaldehyd und Nitrobenzol einigermaassen ähnlich riechen.

312 2. Man bringt etwas der Substanz, nöthigenfalls nach Zusatz von Wasser, auf ein befeuchtetes Filter, lässt etwas Flüssigkeit ablaufen, säuert dieselbe mit Salzsäure an und prüft mit Eisenchlorid auf Ferrocyan, mit Eisenvitriol auf Ferridcyan. Bei ersterer Prüfung würde sich auch ein Gehalt an löslichen Rhodaniden zu erkennen geben. Wäre Berlinerblau in der zu untersuchenden Substanz vorhanden, so würde es sich wohl in der Regel durch seine Farbe verrathen. — Findet man eine Ferro- oder Ferridcyan- oder eine Rhodanverbindung, so erfordert der Nachweis von neben diesen Verbindungen etwa vorhandenen einfachen Cyanverbindungen (Cyanwasserstoff, Cyankalium) die grösste Vorsicht. Man geht zu B. 2 über*).

313 3. Hat man Ferro- oder Ferridcyanverbindungen und Rhodanverbindungen nicht gefunden, so geht man zur Vorprüfung mit kupferhaltigem Guajakpapier über. Man untersucht zu dem Behufe zunächst die Reaction der Substanz, welche, wenn sie nicht flüssig sein sollte, mit etwas Wasser zu versetzen ist. Ist die Reaction sauer, so eignet sich die Substanz zur Prüfung geradezu, ist sie neutral oder alkalisch, so säuert man eben mit Weinsteinsäurelösung an. Man prüft alsdann die Luft, welche sich in dem Gefässe über der zu untersuchenden Substanz befindet, durch Einhängung eines kupferhaltigen Guajakpapiers nach §. 155. 9. Bläut sich das Papier, so ist dies zwar noch kein vollgültiger Beweis, aber doch eine sehr bezeichnende Andeutung, dass Blau-

*) Da sich Ferro- und Ferridcyankalium schon in kalter wässeriger, reichlicher und schneller in saurer oder erwärmter Lösung zerlegen, so kann, wenn man in einer Leiche Blausäure neben Ferro- oder Ferridcyanverbindungen findet, nach Almén (Chem. Centralbl. 1872. 439) niemals, nach meinem Dafürhalten nur unter Umständen auf eine Blausäure- oder Cyankaliumvergiftung geschlossen werden, z. B. dann, wenn man in einer Leiche bald nach dem Tode relativ viel Blausäure neben wenig Ferrocyankalium findet, vergl. auch Ludwig und Mauthner (Zeitschr. f. analyt. Ch. 20. 604).

säure oder Cyankalium vorhanden. Etwa anwesendes Cyanquecksilber würde die Reaction nicht liefern. Man geht zu B. 1. (315) über.

4. Haben die Vorprüfungen in 1., 2. und 3. negative Resultate geliefert, so könnte noch Cyanquecksilber vorhanden sein. Man geht zu B. 3. (320) über. 314

B. Abscheidung und Nachweisung der Blausäure, beziehungsweise des Cyans, in giftigen Cyanmetallen.

1. Hat die Vorprüfung (A. 2) die Abwesenheit von Ferro- und Ferridcyanverbindungen sowie von Rhodanverbindungen dargethan, und hat sich das Guajakpapier gebläut (A. 3), so bringt man die nöthigenfalls mit Wasser angerührte zu untersuchende Substanz, nachdem man derselben, falls sie nicht schon stark sauer reagirt, Weinsteinsäurelösung zugesetzt hat, bis Lackmuspapier stark geröthet wird, in eine Retorte, befestigt dieselbe so, dass ihr Bauch sich in einem eisernen oder kupfernen Kessel befindet, ohne den Boden zu berühren, welchen man übrigens der Vorsicht halber mit einem Tuche bedeckt, füllt den Kessel mit einer Chlorcalciumlösung oder mit *Paraffinum liquidum* und erhitzt vorsichtig, so dass der Inhalt der Retorte, deren Hals man aufwärts richtet, in gelindes Sieden kommt. Die übergehenden Dämpfe leitet man mit Hülfe einer gut eingepassten, in stumpfem Winkel gebogenen Röhre durch einen Kühlapparat*) und fängt das Destillat in einem kleinen graduirten Cylinder oder in einem tarirten Kochfläschchen auf. Sobald etwa 12 CC. überdestillirt sind, nimmt man das Cylinderchen oder Kochfläschchen weg und ersetzt es durch einen grösseren graduirten Cylinder oder eine grössere tarirte Kochflasche. 315

Man misst oder wägt nun das erste Destillat und prüft dasselbe wie folgt: 316

a. Ein Viertel behandelt man nach §. 155. 7., um die Blausäure in die Form von Eisenrhodanid überzuführen. — Da das Destillat leicht Essigsäure enthalten kann, so versäume man nicht, zuletzt noch etwas mehr Salzsäure zuzufügen, um dem schädlichen Einflusse des essigsauren Ammons zu begegnen.
b. Ein Viertel behandelt man nach §. 155. 6., um das Cyan der Blausäure in Berlinerblau überzuführen.
c. Hat man durch die Versuche a. und b. die Gegenwart der Blausäure erwiesen, und soll nun auch deren Menge annäherungs-

*) Hat man Veranlassung, die Prüfung auf Blausäure mit der auf Phosphor zu rbinden, so muss der Kühlapparat ganz von Glas sein und die Destillation im vollmmen dunklen Raume vorgenommen werden, vergl. §. 227.

weise bestimmt werden, so destillirt man zunächst weiter, so lange noch eine blausäurehaltige Flüssigkeit übergeht, vereinigt die Hälfte des Inhalts der zweiten Vorlage mit der noch vorhandenen Hälfte des erst übergegangenen Destillats, versetzt die in eine Retorte gebrachte Flüssigkeit zur Zurückhaltung von Salzsäure mit Borax oder doppeltkohlensaurem Natron und destillirt aufs Neue bis auf einen kleinen Rest ab. Das so erhaltene, alle Blausäure enthaltende, von Salzsäure freie Destillat versetzt man mit salpetersaurem Silberoxyd, sodann mit Ammon bis zum Vorwalten, endlich mit Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction. Den entstandenen Niederschlag lässt man sich absetzen, filtrirt ihn auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet ihn aufs Vollständigste bei 100° C. und wägt das erhaltene Cyansilber. Multiplicirt man dasselbe mit 0.2018, so findet man die Menge der ihm entsprechenden wasserfreien Blausäure, und multiplicirt man diese mit 2 (es wurde ja nur $^1/_2$ zur Bestimmung verwendet), so erfährt man die Quantität der im Ganzen vorhanden gewesenen oder durch Zersetzung von Cyankalium entstandenen Blausäure.

317 2. Hat die Vorprüfung die Anwesenheit von Ferro- oder Ferridcyan- oder von Rhodanverbindungen ergeben, so kann die in 1. (315) beschriebene Verfahrungsweise zur Abscheidung der Blausäure nicht angewandt werden. Man muss demnach eine der folgenden Methoden wählen.

a. Methode, welche sich sowohl bei Anwesenheit von Ferro- oder Ferridcyan- wie von Rhodanverbindungen eignet. Man setzt, falls die zu untersuchenden Substanzen sauer reagiren, reine Kalilauge zu, bis neutrale Reaction eingetreten, dann eine kalt bereitete concentrirte Lösung von doppeltkohlensaurem Natron. Man destillirt alsdann in dem in B. 1. (315) besprochenen Apparate und prüft das Destillat auf Blausäure, wie daselbst angegeben. — Will man den Zusatz von verhältnissmässig grossen Mengen von zweifachkohlensaurem Natron vermeiden, so versetzt man den neutralen oder schwach alkalischen Inhalt der Retorte mit einer geringeren Menge gelösten doppeltkohlensauren Natrons und nimmt die Destillation unter Durchleiten eines mässigen Kohlensäurestromes vor. Aus Ferrocyanmetallen erhält man bei dieser Art zu operiren keine Blausäure, auch nicht aus Cyanquecksilber- oder Rhodanverbindungen [Jaquemin*),

*) Ann. Chim. Phys. (5) 4. 135.

Beckurts und Schönfeld*), R. Otto**), Taylor***) H. Struve†)]. Sollte Ferridcyankalium zugegen sein, so darf man, wenn man sicher sein will, auch aus diesem keine Blausäure zu erhalten, die Destillation nicht über eine halbe Stunde fortsetzen (Barfoed).

b. Methoden, welche sich nur zur Beseitigung des störenden Einflusses der Ferro- oder Ferridcyanverbindungen, nicht aber der Rhodanverbindungen, eignen.

α. Man versetzt die zu untersuchende, nöthigenfalls mit Wasser verdünnte und durch Salzsäure schwach angesäuerte Substanz, wenn Ferrocyankalium vorhanden, mit Eisenchlorid, wenn Ferridcyankalium anwesend, mit Eisenvitriol in geringem Ueberschuss, filtrirt, wenn möglich, den Niederschlag ab und verfährt mit dem nun von Ferro- und Ferridcyan freien Filtrat nach 1. (315) [v. Pöllnitz, Dragendorff, Almèn††), Ludwig und Mauthner†††)]. — Lässt sich der Niederschlag von der Flüssigkeit nicht trennen, so leitet man durch die in einer Kochflasche befindliche, mit Eisenchlorid, beziehungsweise Eisenvitriol, gefällte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur einen Luftstrom, lässt diesen durch schwache Natronlauge austreten und unterwirft dann Theile derselben den Prüfungen auf Cyannatrium und somit auf Blausäure nach §. 155. 6., 7. und 9. Eventuell ist dann im Reste der natronhaltigen Flüssigkeit die Menge des Cyans zu bestimmen wie in 1. 318

β. Man verdünnt die zu untersuchende Substanz, wenn nöthig, mit Wasser, säuert sie mit Weinsteinsäure schwach an und schüttelt sie mit dem gleichen Volum Aether tüchtig durch. Nachdem man die Aetherschicht abgehoben hat, wiederholt man das Ausschütteln mit Aether. Die vereinigten Aetherauszüge sind frei von Ferro- und Ferridcyanwasserstoffsäure, enthalten aber ursprünglich anwesende wie aus Cyankalium abgeschiedene Blausäure. Dem ätherischen Auszuge kann man nunmehr die freie Blausäure durch Schütteln mit Natronhydrat enthaltendem Wasser entziehen und dieselbe darin nachweisen wie in 2. b. α. (318). [Barfoed, Beckurts und Schönfeld*†)). Bei Anwesenheit von 319

*) Archiv f. Pharmacie 21. 576, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 116.
**) F. J. Otto, Ausmittel. der Gifte, 6. Aufl. von R. Otto, S. 34.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 259.
†) Daselbst 12. 24.
††) Chem. Centralbl. 1872. S. 439.
†††) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 604.
*†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 117.

Cyanquecksilber kann ich diese Methode weniger empfehlen, weil dasselbe beim Schütteln seiner Wasserlösung mit Aether zwar in die Aetherlösung übergeht, aber nur in mässiger Menge und schwer vollständig.

320 3. Haben die Vorversuche A. 1., 2. und 3. negative Resultate ergeben und will man sich auf die Guajakreaction allein als Kennzeichen der Abwesenheit von Blausänre nicht verlassen, so kann man zunächst nach 2. a. (317) verfahren und das dabei erhaltene Destillat auf Blausäure prüfen. Zur Prüfung auf Cyanquecksilber kann man dann die Destillation unter Zusatz von Chlornatrium und Oxalsäure, von der ein Ueberschuss zuzusetzen ist, weiter fortsetzen, um das im Cyanquecksilber enthaltene Cyan, oder wenigstens den grössten Theil desselben, als Blausäure im Destillat zu erhalten.

III. Verfahren zur Ausmittelung des Phosphors.

§. 227.

321 Seitdem der Phosphorbrei zur Vertilgung der Mäuse etc. in Gebrauch gekommen, auch die giftige Wirkung der Zündmasse der Streichhölzchen genugsam bekannt geworden ist, hat es an Versuchen nicht gefehlt, den Phosphor zum Giftmorde zu verwenden. Es wird daher dem Chemiker nicht selten die Aufgabe gestellt, Phosphor im Mageninhalte oder in Speisen nachzuweisen. Dass hierbei sein ganzes Augenmerk darauf gerichtet sein muss, den Phosphor in freiem Zustande abzuscheiden oder solche Reactionen hervorzurufen, welche auf die Anwesenheit freien Phosphors schliessen lassen, liegt nahe, da ja das Auffinden von Phosphor in Form phosphorsaurer Salze ohne alle Bedeutung sein würde, insofern solche in Thier- und Pflanzenorganismen stets vorkommen.

Da vorhandener freier Phosphor durch Lufteinwirkung zunächst in phosphorige Säure, schliesslich aber in Phosphorsäure übergeht, welche einen Schluss auf ursprünglich vorhanden gewesenen freien Phosphor nicht mehr gestattet, so muss jede unnöthige Verzögerung vermieden werden. Weil es aber bei von schleimigen organischen Substanzen umhüllten Phosphortheilchen doch ziemlich lange dauert, bis sie vollständig zu Phosphorsäure oxydirt sind, so gelingt der Nachweis freien Phosphors in Leichentheilen oft auch noch dann, wenn sie erst mehrere Wochen nach erfolgtem Tode untersucht werden [Neumann*), Dragendorff**), Fischer und Jul. Müller***),

*) Taylor-Seideler, Gifte II. 179.

**) Dessen Ermittelung von Giften, 2. Aufl., St. Petersburg bei Schmitzdorff, S. 102.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 57.

Elvers*), Medicus**)]. — Die Sicherheit des Resultates einiger der sogleich zu beschreibenden Untersuchungsarten kann aber dann durch die von Selmi***) wiederholt gemachten Erfahrungen beeinträchtigt werden, dass bei Fäulniss von Eiweiss, Gehirn und selbst von in Weingeist aufbewahrten Theilen von Leichen, namentlich der Eingeweide, leicht flüchtige phosphorhaltige Substanzen entstehen, welche in Aether und Schwefelkohlenstoff löslich sind und eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bräunen.

Bei Untersuchung von Leichen hat man ausser Magen und Darmcanal auch Leber, Gehirn †), Blut und Harn ††) in Betracht zu ziehen.

A. Auffindung unoxydirten Phosphors.

1. Vorprüfung.

a. Man untersuche vor Allem, ob die zu untersuchende Substanz einen Gehalt an unoxydirtem Phosphor nicht schon durch ihren Geruch oder ihr Leuchten im Dunkeln †††) verräth, wobei man nicht versäumen muss, den in der Masse eingeschlossenen Phosphor durch Reiben, Umrühren oder Schütteln mit der Luft in vermehrte Berührung zu bringen. 322

b. Man bringe, nach J. Scherer's Vorschlag *†), etwas der Substanz in ein Kölbchen, befestige am lose aufzusteckenden Korke ein mit neutraler Lösung von salpetersaurem Silberoxyd befeuchtetes Streifchen von Filtrirpapier und erwärme auf 30° bis 40° C. Schwärzt sich das Papier auch nach längerer Zeit nicht, so ist unoxydirter Phosphor nicht zugegen; es ist daher nicht oder kaum erforderlich, die in 2. angegebenen Methoden anzuwenden, man kann zu (336) übergehen. Schwärzt sich dagegen das Papierstreifchen, so liegt darin noch kein sicherer Beweis für die Anwesenheit des Phosphors, da auch Schwefelwasserstoff (durch ein mit Bleilösung oder mit Antimonchlorür befeuchtetes Papier- 323

*) Chem. Centralbl. 1877. 70.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 94.

***) Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 9. 1127 und 11. 1691.

†) Da Gehirn an und für sich phosphorreich ist und gefaultes Gehirn beim Destilliren mit Wasser stets ein phosphorhaltiges Destillat liefert, so ist es zu empfehlen, die Untersuchung des Gehirns gesondert vorzunehmen.

††) In Betreff der eigenthümlichen Beschaffenheit und des besonderen Verhaltens, welches der Harn nach Phosphorvergiftung zeigt, vergl. Selmi (Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 232 und 21. 481) und v. Mering (daselbst 15. 507).

†††) Ich erinnere hier daran, dass ein Leuchten im Dunkeln noch keineswegs mit Sicherheit auf Anwesenheit freien Phosphors schliessen lässt, da es auch viele andere Ursachen solcher Phosphorescenz-Erscheinungen gibt.

*†) Annal. d. Chem. u. Pharm. 112. 214.

streifchen nachweisbar), Ameisensäure, Fäulnissstoffe etc. Schwärzung bewirken können. Man verfahre daher mit der Hauptmasse nach 2. a. und b., eventuell auch nach einer der anderen in 2. zu besprechenden Methoden.

2. Eigentliche Untersuchung.

a. Durch Destillation mit Wasser.

324 Diese von E. Mitscherlich*) empfohlene, vortreffliche und bewährte Methode gründet sich darauf, dass man den Phosphor in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen austreibt und zum Leuchten bringt.

Man versetzt einen grösseren Theil der zu prüfenden Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure**) oder — wenn man gleichzeitig die Prüfung auf Blausäure vornimmt — Weinsteinsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* (Fig. 45), dessen Inhalt man — am sichersten in einem Bade von flüssigem Paraffin — zum gelinden Sieden erhitzt und darin unterhält, der Destillation. Mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *bb* in Verbindung und dieses mit dem gläsernen, durch den weiteren Glascylinder hindurchgehenden und darin durch Kautschukstopfen befestigten Kühlrohre *dd*, welches in die kleine Kochflasche *C* mündet. Aus dem Hahne *a* leitet man kaltes Wasser in die Trichterröhre *c*; das erwärmte Kühlwasser fliesst durch *e* ab.

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, auf- und absteigenden Ring. Man kann, wenn man 150 Grm. einer Masse zur Destillation verwendet, die nur 1,5 Milligramm Phosphor, also nur $^1/_{100000}$ des Ganzen enthält, über 90 Grm. abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein. — Anstatt des abgebildeten kann man sich natürlich auch eines gewöhnlichen, schief liegenden Kühlapparates bedienen, sofern derselbe ganz aus Glas besteht. — Einen Kühlapparat von abweichender Gestalt empfiehlt H. Hager***).

---

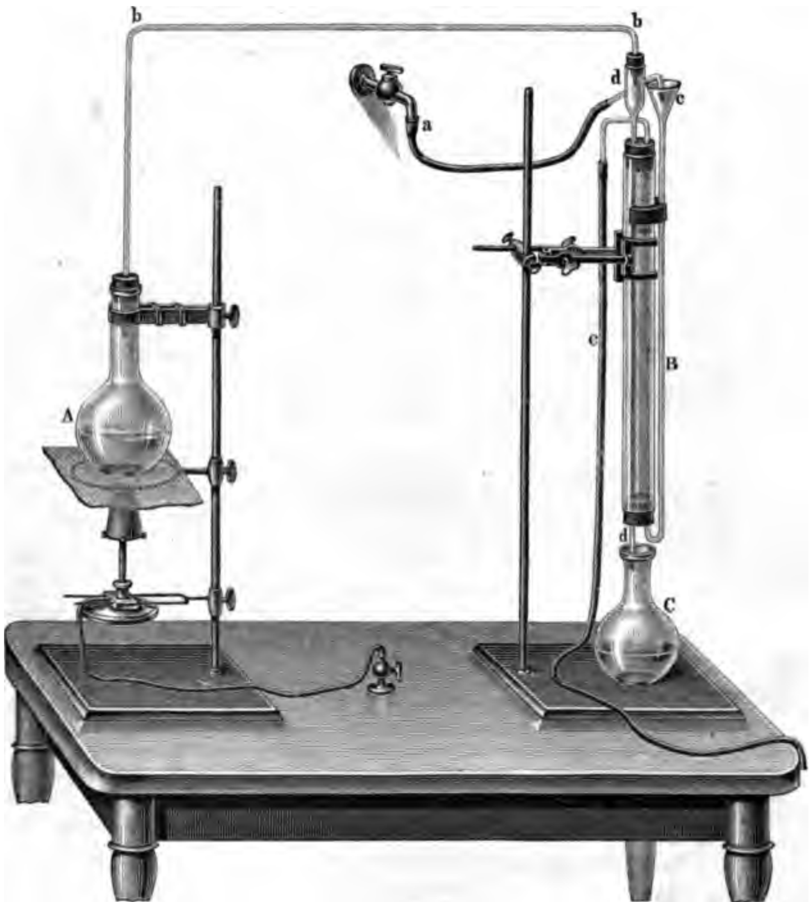
*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 238.

**) Ist zu vermuthen, dass der Phosphor in Form von Phosphorhölzchen in die zu untersuchende Substanz gekommen ist, so empfiehlt H. Hager (Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 255) einen weiteren Zusatz von etwas Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul, um die in den Phosphorhölzchen vorhandenen oxydirenden Substanzen unschädlich zu machen.

***) Pharmac. Centralhalle 1870. 465. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 255.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des 325
Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol, Benzin, Petroleumäther, Terpentinöl und viele andere ätherische Oele, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt, wenn nur diese

Fig. 45.



vorhanden, auch das Leuchten rasch ein. Terpentinöl und andere ätherische Oele dagegen verhindern das Leuchten dauernd. Freier Schwefel verhindert das Leuchten nicht, Schwefelwasserstoff dagegen muss, falls er zugegen oder beim Ansäuern der zu untersuchenden Masse entstanden ist, durch Zusatz von etwas Eisenchlorid zersetzt werden, ehe man mit dem Erhitzen beginnt. Schweflige Säure und ebenso Chlor verhindern das Leuchten.

streifchen nachweisbar), Ameisensäure, Fäulnissstoffe etc. Schwärzung bewirken können. Man verfahre daher mit der Hauptmasse nach 2. a. und b., eventuell auch nach einer der anderen in 2. zu besprechenden Methoden.

2. Eigentliche Untersuchung.

a. Durch Destillation mit Wasser.

324 Diese von E. Mitscherlich*) empfohlene, vortreffliche und bewährte Methode gründet sich darauf, dass man den Phosphor in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen austreibt und zum Leuchten bringt.

Man versetzt einen grösseren Theil der zu prüfenden Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure**) oder — wenn man gleichzeitig die Prüfung auf Blausäure vornimmt — Weinsteinsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* (Fig. 45), dessen Inhalt man — am sichersten in einem Bade von flüssigem Paraffin — zum gelinden Sieden erhitzt und darin unterhält, der Destillation. Mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *bb* in Verbindung und dieses mit dem gläsernen, durch den weiteren Glascylinder hindurchgehenden und darin durch Kautschukstopfen befestigten Kühlrohre *dd*, welches in die kleine Kochflasche *C* mündet. Aus dem Hahne *a* leitet man kaltes Wasser in die Trichterröhre *c*; das erwärmte Kühlwasser fliesst durch *e* ab.

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, auf- und absteigenden Ring. Man kann, wenn man 150 Grm. einer Masse zur Destillation verwendet, die nur 1,5 Milligramm Phosphor, also nur $^1/_{100000}$ des Ganzen enthält, über 90 Grm. abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein. — Anstatt des abgebildeten kann man sich natürlich auch eines gewöhnlichen, schief liegenden Kühlapparates bedienen, sofern derselbe ganz aus Glas besteht. — Einen Kühlapparat von abweichender Gestalt empfiehlt H. Hager***).

---

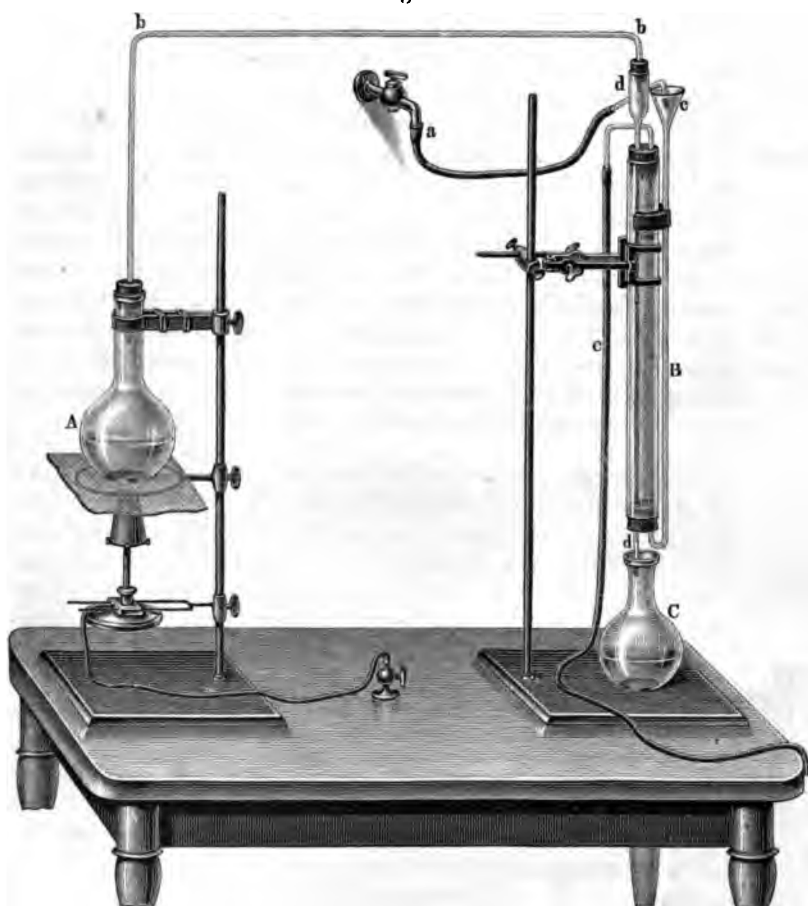
*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 238.

**) Ist zu vermuthen, dass der Phosphor in Form von Phosphorhölzchen in die zu untersuchende Substanz gekommen ist, so empfiehlt H. Hager (Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 255) einen weiteren Zusatz von etwas Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul, um die in den Phosphorhölzchen vorhandenen oxydirenden Substanzen unschädlich zu machen.

***) Pharmac. Centralhalle 1870. 465. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 255.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des 325
Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol, Benzin, Petroleumäther, Terpentinöl und viele andere ätherische Oele, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt, wenn nur diese

Fig. 45.



vorhanden, auch das Leuchten rasch ein. Terpentinöl und andere ätherische Oele dagegen verhindern das Leuchten dauernd. Freier Schwefel verhindert das Leuchten nicht, Schwefelwasserstoff dagegen muss, falls er zugegen oder beim Ansäuern der zu untersuchenden Masse entstanden ist, durch Zusatz von etwas Eisenchlorid zersetzt werden, ehe man mit dem Erhitzen beginnt. Schweflige Säure und ebenso Chlor verhindern das Leuchten.

streifchen nachweisbar), Ameisensäure, Fäulnissstoffe etc. Schwärzung bewirken können. Man verfahre daher mit der Hauptmasse nach 2. a. und b., eventuell auch nach einer der anderen in 2. zu besprechenden Methoden.

2. Eigentliche Untersuchung.

a. Durch Destillation mit Wasser.

324 Diese von E. Mitscherlich*) empfohlene, vortreffliche und bewährte Methode gründet sich darauf, dass man den Phosphor in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen austreibt und zum Leuchten bringt.

Man versetzt einen grösseren Theil der zu prüfenden Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure**) oder — wenn man gleichzeitig die Prüfung auf Blausäure vornimmt — Weinsteinsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* (Fig. 45), dessen Inhalt man — am sichersten in einem Bade von flüssigem Paraffin — zum gelinden Sieden erhitzt und darin unterhält, der Destillation. Mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *bb* in Verbindung und dieses mit dem gläsernen, durch den weiteren Glascylinder hindurchgehenden und darin durch Kautschukstopfen befestigten Kühlrohre *dd*, welches in die kleine Kochflasche *C* mündet. Aus dem Hahne *a* leitet man kaltes Wasser in die Trichterröhre *c*; das erwärmte Kühlwasser fliesst durch *e* ab.

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, auf- und absteigenden Ring. Man kann, wenn man 150 Grm. einer Masse zur Destillation verwendet, die nur 1,5 Milligramm Phosphor, also nur $^1/_{100000}$ des Ganzen enthält, über 90 Grm. abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein. — Anstatt des abgebildeten kann man sich natürlich auch eines gewöhnlichen, schief liegenden Kühlapparates bedienen, sofern derselbe ganz aus Glas besteht. — Einen Kühlapparat von abweichender Gestalt empfiehlt H. Hager***).

---

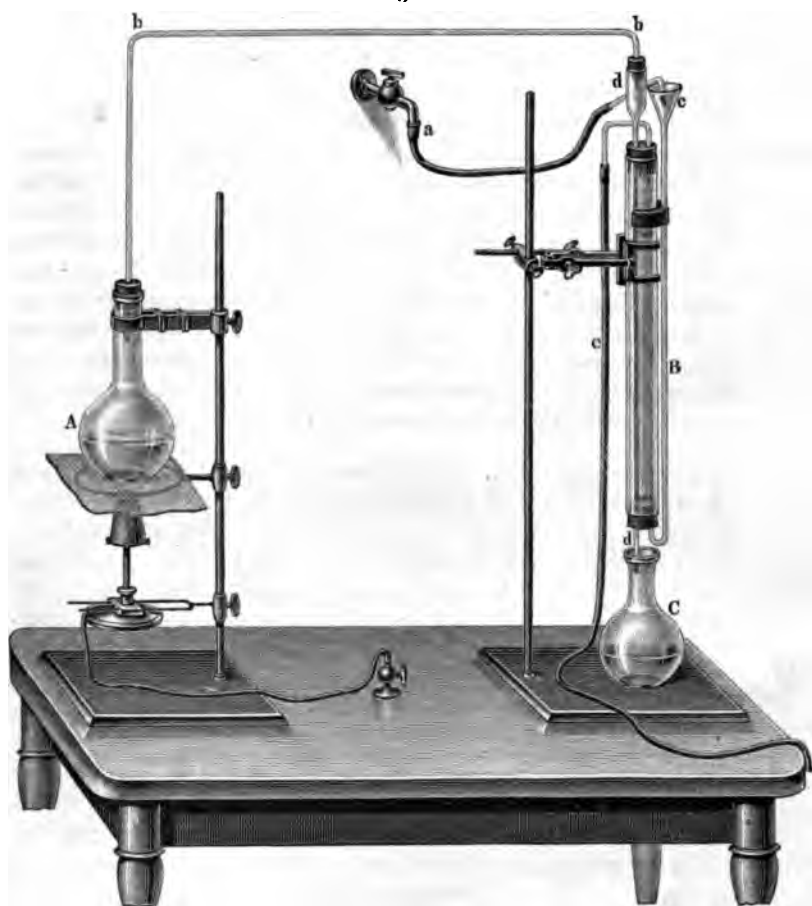
*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 238.

**) Ist zu vermuthen, dass der Phosphor in Form von Phosphorhölzchen in die zu untersuchende Substanz gekommen ist, so empfiehlt H. Hager (Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 255) einen weiteren Zusatz von etwas Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul, um die in den Phosphorhölzchen vorhandenen oxydirenden Substanzen unschädlich zu machen.

***) Pharmac. Centralhalle 1870. 465. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 255.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol, Benzin, Petroleumäther, Terpentinöl und viele andere ätherische Oele, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt, wenn nur diese 325

Fig. 45.



vorhanden, auch das Leuchten rasch ein. Terpentinöl und andere ätherische Oele dagegen verhindern das Leuchten dauernd. Freier Schwefel verhindert das Leuchten nicht, Schwefelwasserstoff dagegen muss, falls er zugegen oder beim Ansäuern der zu untersuchenden Masse entstanden ist, durch Zusatz von etwas Eisenchlorid zersetzt werden, ehe man mit dem Erhitzen beginnt. Schweflige Säure und ebenso Chlor verhindern das Leuchten.

streifchen nachweisbar), Ameisensäure, Fäulnissstoffe etc. Schwärzung bewirken können. Man verfahre daher mit der Hauptmasse nach 2. a. und b., eventuell auch nach einer der anderen in 2. zu besprechenden Methoden.

2. Eigentliche Untersuchung.

a. Durch Destillation mit Wasser.

324 Diese von E. Mitscherlich*) empfohlene, vortreffliche und bewährte Methode gründet sich darauf, dass man den Phosphor in Gemeinschaft mit Wasserdämpfen austreibt und zum Leuchten bringt.

Man versetzt einen grösseren Theil der zu prüfenden Substanz mit Wasser und etwas Schwefelsäure**) oder — wenn man gleichzeitig die Prüfung auf Blausäure vornimmt — Weinsteinsäure und unterwirft sie in dem Kolben *A* (Fig. 45), dessen Inhalt man — am sichersten in einem Bade von flüssigem Paraffin — zum gelinden Sieden erhitzt und darin unterhält, der Destillation. Mit dem Kolben bringt man ein Entbindungsrohr *bb* in Verbindung und dieses mit dem gläsernen, durch den weiteren Glascylinder hindurchgehenden und darin durch Kautschukstopfen befestigten Kühlrohre *dd*, welches in die kleine Kochflasche *C* mündet. Aus dem Hahne *a* leitet man kaltes Wasser in die Trichterröhre *c*; das erwärmte Kühlwasser fliesst durch *e* ab.

Enthält nun die in *A* befindliche Substanz Phosphor, so bemerkt man im Dunkeln da, wo die Wasserdämpfe oben in den abgekühlten Theil des Kühlrohres einströmen, das deutlichste Leuchten, gewöhnlich einen leuchtenden, auf- und absteigenden Ring. Man kann, wenn man 150 Grm. einer Masse zur Destillation verwendet, die nur 1,5 Milligramm Phosphor, also nur $^1/_{100000}$ des Ganzen enthält, über 90 Grm. abdestilliren, was über eine halbe Stunde dauert, ohne dass das Leuchten aufhört; selbst als Mitscherlich den Versuch nach einer halben Stunde unterbrach, den Kolben offen 14 Tage hinstellte und dann die Destillation fortsetzte, trat das Leuchten wieder ungeschwächt ein. — Anstatt des abgebildeten kann man sich natürlich auch eines gewöhnlichen, schief liegenden Kühlapparates bedienen, sofern derselbe ganz aus Glas besteht. — Einen Kühlapparat von abweichender Gestalt empfiehlt H. Hager***).

---

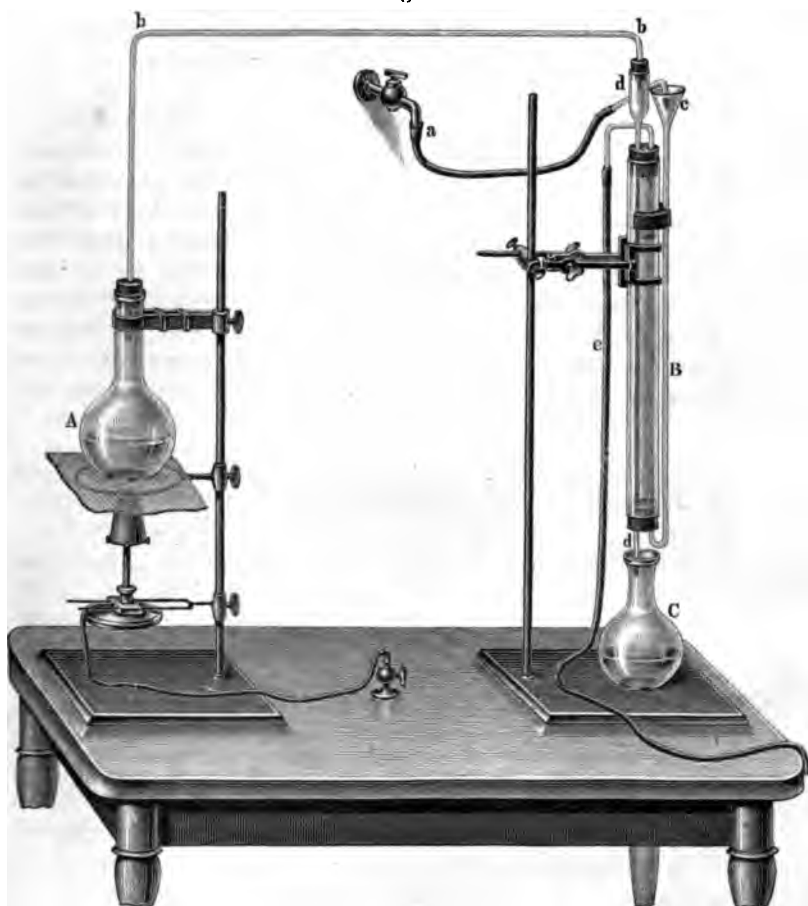
*) Journ. f. prakt. Chem. 66. 238.

**) Ist zu vermuthen, dass der Phosphor in Form von Phosphorhölzchen in die zu untersuchende Substanz gekommen ist, so empfiehlt H. Hager (Zeitschr. f. anal. Chem. 10. 255) einen weiteren Zusatz von etwas Eisenchlorür oder schwefelsaurem Eisenoxydul, um die in den Phosphorhölzchen vorhandenen oxydirenden Substanzen unschädlich zu machen.

***) Pharmac. Centralhalle 1870. 465. — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 255.

Enthält die Flüssigkeit Substanzen, welche das Leuchten des 325
Phosphors überhaupt verhindern, wie Aether, Alkohol, Benzin, Petroleumäther, Terpentinöl und viele andere ätherische Oele, so findet, so lange diese noch übergehen, kein Leuchten statt. Da Aether und Alkohol jedoch sehr bald abdestillirt sind, so tritt, wenn nur diese

Fig. 45.



vorhanden, auch das Leuchten rasch ein. Terpentinöl und andere ätherische Oele dagegen verhindern das Leuchten dauernd. Freier Schwefel verhindert das Leuchten nicht, Schwefelwasserstoff dagegen muss, falls er zugegen oder beim Ansäuern der zu untersuchenden Masse entstanden ist, durch Zusatz von etwas Eisenchlorid zersetzt werden, ehe man mit dem Erhitzen beginnt. Schweflige Säure und ebenso Chlor verhindern das Leuchten.

Am Boden der Flasche, in welche das Destillat abfliesst, findet man — wenn irgend erhebliche Phosphormengen zugegen sind — Phosphorkügelchen. 150 Grm. einer Masse, welche 0,02 Grm. Phosphor enthielt, gaben Mitscherlich so viel Phosphorkügelchen, dass der zehnte Theil hingereicht hätte, sie als Phosphor zu erkennen. Bei forensischen Analysen würde man sie zunächst mit Alkohol abwaschen, dann wägen. Ein Theilchen kann alsdann näher geprüft werden, ob es auch sicher Phosphor ist; der Rest wird sammt einem Theile der Flüssigkeit, welche das Leuchten bei der Destillation zeigt, dem auszustellenden Gutachten beigefügt.

Der Versuch ist in einem ganz dunkeln Raume, am besten Abends, auszuführen. Führt man ihn bei Tage aus, so sorge man, dass in den alsdann durch Schliessen und Verhängen der Fenster und Läden zu verdunkelnden Raum nirgends Licht einfalle, da sonst an den Glaswandungen und in den bewegten Flüssigkeiten Lichtreflexe eintreten, welche zu Täuschungen führen könnten. Zweckmässig ist es, den horizontalen Schenkel der Entwickelungsröhre *b* durch die Oeffnung eines Schirmes gehen zu lassen, auf dass auch durch die Weingeist- oder Gaslampe keine täuschenden Reflexe entstehen können. Alle diese Vorsichtsmaassregeln sind natürlich nur nöthig, wenn es sich um die Nachweisung der allerkleinsten Spuren handelt.

326 Der Destillationsrückstand ist alsdann nach (336) auf phosphorige Säure zu untersuchen; auch das Destillat kann in dieser Weise weiter geprüft werden, um darin die Anwesenheit von Phosphor zu bestätigen oder durch Oxydation von Phosphordämpfen entstandene phosphorige Säure nachzuweisen*). — Soll dasselbe aber zu einer freilich nur ganz annähernden Bestimmung des im freien Zustande vorhanden gewesenen Phosphors benutzt werden, so behandelt man, nachdem die Destillation bis zum Aufhören des Leuchtens fortgesetzt worden ist, den ganzen Inhalt der Vorlage mit Chlor, um allen Phosphor und alle phosphorige Säure in Phosphorsäure überzuführen, bestimmt diese nach geeigneter Concentration durch Fällung mit Magnesiamischung und verdoppelt die in der gefundenen Phosphorsäure enthaltene Menge des Phosphors. Man findet dann oft eher eine zu kleine als eine zu grosse Phosphormenge**).

*) Destillirt man eine Masse, welche gleichzeitig Blausäure und Phosphor enthält, so findet sich jene vorzugsweise in dem erst übergehenden, dieser vorzugsweise in den später folgenden Destillaten. Man handelt daher jedenfalls vorsichtig, wenn man die Vorlage, nachdem etwa 15 CC. übergegangen sind, wechselt, um etwa übergegangene Blausäure nicht in zu verdünntem Zustande zu erhalten.

**) Wählt man bei der Destillation den Apparat nicht unnöthig gross, leitet die Destillation so, dass das Leuchten sich stets im Kühler und nicht schon im Kolben oder in der diesen mit dem Kühler verbindenden Röhre zeigt, und destillirt so lange, bis auch in einem ganz dunkeln Raume kein Leuchten mehr stattfindet, so erhält man mindestens die Hälfte, unter besonders günstigen Verhältnissen aber selbst drei

Lässt die Beschaffenheit der auf Phosphor zu prüfenden Massen 327
ein Stossen der Flüssigkeit befürchten, so nimmt man die Destillation zweckmässig in einem auf dem Sandbade erhitzten Kolben vor, in welchen man Wasserdampf von mässiger Spannung einführt. Füllt man den Apparat erst mit Kohlensäure und setzt die Dampfdestillation genügend lange fort, so erhält man in der Vorlage fast die ganze Menge des vorhandenen freien Phosphors (M. Buchner*).

Zu bemerken ist, dass ein blosses Auffinden von Phosphorsäure in dem mit Chlor behandelten Destillate kein sicherer Beweis ist für das Vorhandensein von freiem Phosphor in der untersuchten Substanz, auch wenn man von der Möglichkeit ganz absieht, dass geringe Antheile vorhandener Phosphorsäure durch Uebèrspritzen in das Destillat gelangen können, vergleiche die von Selmi mitgetheilten Erfahrungen auf S. 469.

b. Durch Austreibung des Phosphors im Kohlensäurestrome.

Da bei der in a. beschriebenen Methode das Leuchten durch die 328
Anwesenheit mancher Substanzen verhindert wird, so ist es stets zu empfehlen, eine weitere Portion der zu untersuchenden Substanz nach der folgenden von Neubauer und mir**) herrührenden Methode zu behandeln. Man bringe die Substanz, nöthigenfalls unter Zufügen von Wasser, in einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, füge verdünnte Schwefelsäure hinzu bis zur sauren Reaction, leite durch eine bis fast auf den Boden reichende Glasröhre aus einem Kipp'schen Apparate (S. 213) entwickeltes, gewaschenes kohlensaures Gas in langsamem Strome ein und lasse das aus dem oben abführenden zweiten Glasrohre entweichende durch eine oder zwei U-förmige Röhren streichen, welche eine neutrale Lösung von salpetersaurem Silberoxyd enthalten. Den Kolben erwärme man, nachdem er mit Kohlensäure erfüllt ist, auf dem Wasserbade. Der Versuch ist einige Stunden lang fortzusetzen. Ist freier Phosphor zugegen, so verdampft er in dem Kohlensäurestrome unoxydirt, gelangt in die Silberlösung, und bewirkt dort die Bildung von unlöslichem, schwarzem Phosphorsilber einerseits, die von metallischem Silber und Phosphorsäure andererseits. Da ein Niederschlag auch bei Abwesenheit von Phosphor (durch flüchtige reducirende Stoffe oder Schwefelwasserstoff) entstehen kann, so gibt das blosse Auftreten eines solchen keinen Beweis ab,

---

Viertheile des vorhanden gewesenen freien Phosphors (Loth. Meyer, O. Schifferdecker (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 279).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 14. 165.

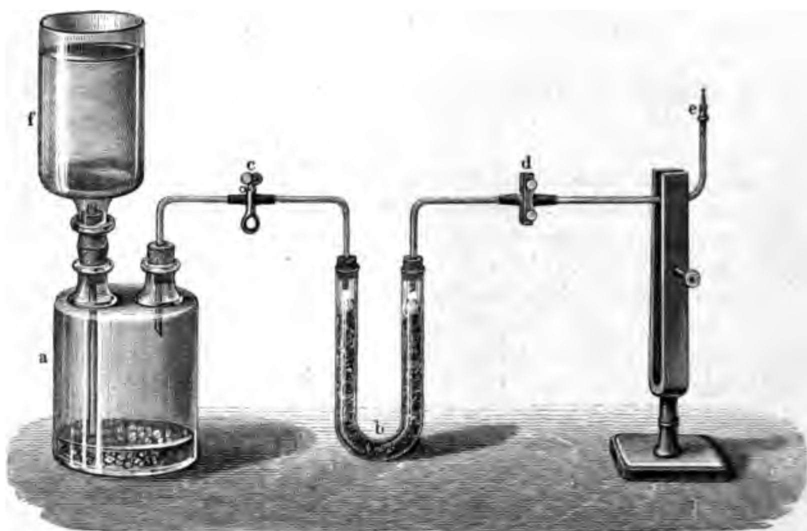
**) Daselbst 1. 336.

während das Nichtauftreten auf die Abwesenheit unoxydirten Phosphors mit Sicherheit schliessen lässt.

329 Einen etwa entstandenen Niederschlag filtrire man durch ein mit verdünnter Salpetersäure und Wasser wohl ausgewaschenes Filter und wasche ihn mit Wasser aus. Zur Nachweisung darin enthaltenen Phosphorsilbers dient die von Blondlot verbesserte Methode von Dusart*). Statt des am angeführten Orte abgebildeten Apparates haben wir uns des in Fig. 46 dargestellten bedient, den Jeder sich leicht beschaffen kann.

a ist die Wasserstoffentwickelungsflasche, *b* enthält (zur Zurückhaltung etwa auftretenden, die Reaction störenden Schwefelwasser-

Fig. 46.



stoffs) mit concentrirter Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke, *c* ist ein gewöhnlicher, *d* ein Schraubenquetschhahn, *e* eine Platinspitze, welche mit darum zu bindender befeuchteter Baumwolle abgekühlt wird. Die Platinspitze ist absolut nothwendig, weil man ohne solche keine farblose, sondern eine durch das Natron des Glases gelbe Wasserstoffflamme erhält**).

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 129. Nach Blondlot werden die auf Phosphor zu prüfenden organischen Substanzen — was nicht zu empfehlen ist — direct mit Zink und Schwefelsäure behandelt und das sich entwickelnde Gas in Silberlösung geleitet.

**) In Betreff einer Verbrennungsweise des phosphorhaltigen Wasserstoffs, welche eine Platinspitze entbehrlich macht, vergleiche (332).

Zunächst muss geprüft werden, ob das Zink und die Schwefelsäure ein von Phosphorwasserstoff freies Gas liefern. Es geschieht dies, indem man nach hinlänglicher Entwickelung *c* schliesst, bis die Flüssigkeit aus *a* nach *f* gestiegen. Man schraubt *d* fest zu, öffnet *c* und regulirt *d* durch Aufschrauben, so dass man eine passende Flamme erhält. Ist dieselbe, an einem dunkeln Orte betrachtet, farblos, zeigt sich keine Spur eines grünen Kegels in der Mitte der Flamme und keine smaragdgrüne Färbung, wenn man die Flamme in ähnlicher Art wie bei dem Marsh'schen Versuch gegen Porzellan strömen lässt, so ist das Wasserstoffgas rein. Man wiederholt den Versuch zweckmässig noch einmal, spült dann den zu prüfenden Niederschlag mit Wasser in *f*, sorgt, dass er vollständig nach *a* gelangt und stellt dann den Versuch in angegebener Art wiederum an. Enthält der Niederschlag auch nur ein Minimum Phosphorsilber, so wird jetzt der grüne innere Flammenkegel und die smaragdgrüne Färbung deutlich zu bemerken sein.

Die von dem Silberniederschlage abfiltrirte Lösung befreit man 330
durch Salzsäure vom Silberüberschuss, filtrirt durch ein mit Säure und Wasser gut ausgewaschenes Filter, verjagt die freie Salzsäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure im Wasserbade, nimmt den Rückstand mit etwas Salpetersäure auf und prüft schliesslich mit einer Auflösung von molybdänsaurem Ammon in Salpetersäure oder mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammon auf Phosphorsäure.

Wir haben auf diese Weise den Phosphor eines gewöhnlichen Zündhölzchens, nachdem solches mit einer grossen Menge faulen Blutes zusammengebracht war, aufs Allerdeutlichste und auch bei Gegenwart solcher Substanzen nachgewiesen, welche das Leuchten des Phosphors bei der Mitscherlich'schen Methode verhindern. Die gleiche Beweiskraft wie das Auftreten des Leuchtens bei der Mitscherlich'schen Methode hat jedoch das Auftreten des grünen Flammenkegels und das Auffinden von Phosphorsäure in der von dem Phosphorsilber abfiltrirten Flüssigkeit nicht, wenigstens nicht bei Untersuchung gefaulter Leichentheile, vergleiche die von Selmi mitgetheilten Erfahrungen auf S. 469.

Ist soviel Phosphor zugegen, dass von einer Gewichtsbestimmung 331
desselben die Rede sein kann, so wendet man, da die in (326) erwähnte Methode doch nur einen ganz annähernden Werth ergibt, zu genauerer Gewichtsbestimmung das von Scherer modificirte Mitscherlich'sche Verfahren an*), d. h. man destillirt eine weitere Portion der mit Schwefelsäure angesäuerten Masse, erforderlichen Falles unter Zusatz von etwas Eisenvitriol (vergl. die Anmerkung **) auf S. 470), in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Ich rathe zu dem Ende,

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 112. 216.

den Kochkolben mit einem doppelt durchbohrten Stopfen zu versehen und reines kohlensaures Gas hindurchzuleiten, bis der Apparat gefüllt ist, dann aber den Kohlensäurestrom abzuschliessen. Als Vorlage dient eine Kochflasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen. Die eine Oeffnung nimmt das Ende des Kühlrohres, die andere eine gebogene Glasröhre auf, welche zu einer eine Lösung von reinem salpetersaurem Silberoxyd enthaltenden U-förmigen Röhre führt.

Nach beendigter Destillation finden sich in der Vorlage Phosphorkügelchen, welche man, nachdem wieder ein gelinder Kohlensäurestrom hergestellt ist, durch mässiges Erwärmen zu vereinigen sucht, um sie alsdann, ebenso wie bei dem Mitscherlich'schen Verfahren, zu reinigen und zu wägen. Die von den Phosphorkügelchen abgegossene Flüssigkeit leuchtet beim Schütteln im Dunkeln. Es gehören jedoch etwas grössere Phosphormengen dazu, um das Leuchten auf diese Art deutlich zu sehen, als um es bei der Destillation mit Wasser (324) wahrzunehmen. Den in der Flüssigkeit enthaltenen Phosphor kann man nach Oxydation durch Salpetersäure oder Chlor bestimmen. — Zur Ergänzung der so erhaltenen Phosphormengen behandelt man schliesslich den Inhalt des U-förmigen Rohres mit Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus, filtrirt durch ein ausgewaschenes Filter, concentrirt in einer Porzellanschale und fällt die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammonmagnesia, um sie schliesslich als pyrophosphorsaure Magnesia zu wägen. — Die aus der Flüssigkeit oder dem Inhalte des U-förmigen Rohres erhaltene Phosphorsäure kann man jedoch nur dann als sicher aus ursprünglich vorhanden gewesenem freiem Phosphor herstammend betrachten, wenn keine Theilchen der destillirenden Flüssigkeit übergespritzt sind, und wenn die zu untersuchende Substanz frei von faulendem Gehirn etc. gewesen ist (vergl. S. 469).

c. Durch Austreiben des Phosphors im Wasserstoffstrome.

332 Da das Zusammenbringen der auf Phosphor zu untersuchenden Substanz mit Zink und Schwefelsäure nach Blondlot die weitere Untersuchung des zinkhaltigen Rückstandes auf andere Gifte erschwert, leitet Dalmon*) durch die phosphorhaltigen organischen Substanzen direct reines Wasserstoffgas, welches unter diesen Umständen phosphorhaltig wird. Dalmon lässt es aus einer rechtwinkelig gebogenen, entsprechend ausgezogenen Glasröhre ausströmen und schiebt nach Art der chemischen Harmonika über die Flamme eine hinlänglich lange, aber enge Glasröhre. Die Flamme zieht sich hierdurch, ohne dass ein Tönen entsteht, zusammen und erscheint in ihrer ganzen Ausdehnung grün. Neubauer**), welcher Dalmon's Angaben bestätigte, macht

*) Journ. de Chim. médicale 1870. 123

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 132.

noch darauf aufmerksam, dass der entweichende phosphorhaltige Wasserstoff, unangezündet, in einem dunkeln Raume schönes Phosphoresciren zeigt.

d. Durch Destillation mit Weingeist.

Erhält man die zu untersuchende Substanz mit Weingeist über- 333
gossen, so empfiehlt sich die folgende von H. Hager*) angegebene Methode. Man destillirt nach Zusatz von etwas Schwefelsäure und, wenn man auf Phosphor von Phosphorhölzchen zu schliessen Ursache hat, auch von etwas Eisenchlorür unter Benutzung eines Wasserbades den Weingeist ab. Es tritt hierbei kein Leuchten auf, aber das Destillat ist phosphorhaltiger Weingeist. Wiederholt man die Destillation mit erneuerten Weingeistmengen, so gelingt es, kleinere Quantitäten von Phosphor vollständig in das Destillat überzuführen. Füllt man nun eine Proberöhre zu einem Drittel mit Wasser, giesst etwa zehn Tropfen des phosphorhaltigen Weingeistes, namentlich des zuerst übergegangenen, hinzu und schüttelt im Dunkeln, so erscheint das ganze Rohr mit Phosphorlicht erfüllt. Der phosphorhaltige Weingeist bräunt oder schwärzt sich mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wie mit einer solchen von Kupfervitriol unter Abscheidung von Phosphormetallen und Metallen und Bildung von Phosphorsäure. Durch Bleipapier kann man leicht prüfen, ob nicht etwa Schwefelwasserstoff die Ursache der Reaction war.

e. Durch Ausschütteln mit Lösungsmitteln, welche sich mit Wasser nicht mischen.

Schüttelt man flüssige Lösungsmittel des Phosphors, welche sich 334
mit Wasser nicht mischen, mit in Wasser suspendirten, freien Phosphor enthaltenden organischen Substanzen, so wird der Phosphor von den Lösungsmitteln aufgenommen und bleibt beim vorsichtigen Verdunsten derselben zurück. Man setzt hierbei zweckmässig ein wenig Wasser zu, um den Phosphor nach Verflüchtigung des Lösungsmittels vor der oxydirenden Einwirkung der Luft zu schützen. Als geeignete Lösungsmittel dieser Art ist von Selmi**) Schwefelkohlenstoff, von Lassaigne***) und neuerdings von van Bastelaert†) Aether, von H. Hager††) Petroleumäther in Vorschlag gebracht worden. Sind die Lösungsmittel durch freiwillige Verdunstung bei gewöhnlicher Temperatur fast ganz entfernt, so zeigen die Rückstände im Dunkeln,

*) Pharmaceut. Centralhalle 1870. 465, — Zeitschr. f. analyt. Chem. 10. 256.
**) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 5. 289.
***) Pharm. Centralbl. 1850. 360.
†) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 350.
††) Daselbst 20. 321.

auf einen flachen Teller ausgegossen, in der Regel sofort Phosphorleuchten. Im Uebrigen kann man dieselben nach den im Vorhergehenden besprochenen Methoden weiter prüfen. van Bastelaer räth bei der Aetherextraction fetthaltiger Gemenge zur Gewinnung möglichst reinen Phosphors den nach Abdunsten des Aethers bei Gegenwart von etwas Wasser erhaltenen Rückstand auf 50 bis 60° C. zu erwärmen, das hierbei zusammenschmelzende, den Phosphor enthaltende Fett zur Entfernung des letzteren wiederholt mit concentrirtem wässerigem Ammoniak zu schütteln und schliesslich den hierdurch fast nicht angegriffenen Phosphor erst mit Schwefelsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser zu waschen.

335 Die Dusart'sche Methode*), bei welcher die zu untersuchende Substanz mit einer aufgelösten Schwefel enthaltenden Mischung gleicher Raumtheile Schwefelkohlenstoff, Aether und Weingeist extrahirt wird, nach deren Verdunstung phosphorhaltiger Schwefel erhalten wird, schliesst sich in dieser Beziehung den Methoden von Lipowitz**) und E. Mulder***) an, weicht aber in Betreff der Art, wie der schwefelhaltige Phosphor weiter behandelt wird, von den letzteren Methoden ab. In Betreff der Einzelheiten dieser weniger angewandten Methoden verweise ich auf die angeführten Originalabhandlungen.

B. Auffindung von phosphoriger Säure.

336 Ist es nicht gelungen Phosphor in Substanz nachzuweisen, so hat man zu versuchen, ob nicht vielleicht dessen erstes Product der Oxydation an der Luft, die phosphorige Säure noch aufgefunden werden könne. Man bringt zu dem Ende den Destillationsrückstand (326) oder den von (328) oder (331) in den wie in (329) beschickten und geprüften, in Fig. 46, Seite 474 abgebildeten Apparat und beobachtet, ob das entweichende Wasserstoffgas durch seine Färbung (329) einen Phosphorgehalt zu erkennen gibt (Wöhler). Tritt solche ein, so ist der Zweck erreicht, tritt sie nicht ein, so kann die Anwesenheit organischer Stoffe die Veranlassung sein. Im Falle nun die Flamme nicht gefärbt ist, schliesst man den Quetschhahn sogleich wieder ab, fügt eine U-förmige Röhre an, welche eine Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd enthält, öffnet den Hahn wieder und lässt das Gas viele Stunden lang in langsamem Strome durch die Silberlösung streichen. War phosphorige Säure vorhanden, so scheidet sich in der Silberlösung ein Phosphorsilber enthaltender Niederschlag ab, der alsdann wie in (329) geprüft wird †).

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 505.

**) Poggend. Annal. 90. 600, — Chem.-pharm. Centralbl. 1854. 157.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 2. 111.

†) Die Angabe von W. Herapath (Pharm. Journ. and Transact. 1865. VII. 573), dass auch Phosphorsäure durch Zink und verdünnte Schwefelsäure reducirt

3. Untersuchung der anorganischen Bestandtheile von Pflanzen, Thieren oder Theilen derselben, Düngern etc. (Aschenanalyse).

§. 228.

A. Darstellung der Asche.

Zum Zweck einer qualitativen Analyse genügt es, eine kleinere Quantität der auf ihre anorganischen Bestandtheile zu untersuchenden, aufs Sorgfältigste gereinigten Substanz einzuäschern. Es geschieht dies am besten in einer kleinen Muffel von Thon, kann aber auch ganz gut in einem schief gestellten hessischen Tiegel, unter Umständen auch in einer kleinen Porzellan- oder Platinschale, unter Anwendung eines den Luftzug befördernden weiten Glasrohres (Lampencylinders), ausgeführt werden. Die Hitze muss stets gemässigt sein, damit nicht einzelne Bestandtheile, namentlich Chlormetalle, sich verflüchtigen. Es ist nicht immer nothwendig, das Glühen so lange fortzusetzen, bis alle Kohle verbrannt ist. Bei Aschen, welche viel schmelzbare Salze enthalten, z. B. bei der Asche der Rübenmelasse, ist es vielmehr besser, nach dem vollständigen Verkohlen die Masse mit Wasser auszukochen und den ausgewaschenen und getrockneten Rückstand weiter einzuäschern. — Ausführlich ist dieser Gegenstand besprochen in meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, §. 284. 337

B. Untersuchung der Asche.

Da qualitative Analysen von Aschen entweder zur Uebung, oder aber zur Feststellung des allgemeinen Charakters einer Asche, sowie zur Ermittelung des Zustandes, in welchem diese oder jene Bestandtheile sich befinden, wohl auch zur annähernden Bestimmung ihrer Quantität — so weit dies durch Schätzung geschehen kann — ausgeführt werden, so ist es in der Regel am besten, den in Wasser und den nur in Salzsäure löslichen Antheil, sowie einen in beiden unlöslichen Rückstand gesondert zu untersuchen. Es kann dies auch um so eher geschehen, als sich die qualitative Analyse dieser einzelnen Abtheilungen rasch ausführen lässt, indem der Kreis der Körper klein ist, auf welche sich die Untersuchung zu erstrecken hat. 338

---

werde, ist durchaus unrichtig, vergleiche meine Mittheilungen darüber in der Zeitschrift für analyt. Chem. 6. 203.

a. *Untersuchung des in Wasser löslichen Antheils.*

339 Man kocht die Asche mit Wasser aus, filtrirt und prüft, während man den Rückstand auswäscht, die Lösung also:

1. Man fügt zu einer Probe, nachdem man sie erhitzt hat, Salzsäure im Ueberschuss, erwärmt und lässt stehen. — Aufbrausen zeigt Kohlensäure, an Alkalien gebunden; Geruch nach Schwefelwasserstoff gibt ein Schwefelalkalimetall zu erkennen, entstanden aus einem schwefelsauren Alkali durch die reducirende Wirkung der Kohle. — Trübung durch Schwefelabscheidung und Geruch nach schwefliger Säure deuten auf ein unterschwefligsaures Salz (kommt bei Steinkohlenasche zuweilen vor). — Man fügt der, nöthigenfalls filtrirten Flüssigkeit etwas Chlorbaryum zu; weisser Niederschlag: Schwefelsäure.

340 2. Man dampft eine Portion auf ein geringes Volumen ein, fügt Salzsäure zu bis eben sauer (Aufbrausen: Kohlensäure), prüft einige Tropfen mittelst Curcumapapiers auf Borsäure (§. 144. 6), verdampft weiter zur Trockne und nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf; Rückstand: Kieselsäure. Man filtrirt ab, verdampft eine Probe mit Salpetersäure wiederholt bis fast zur Trockne und prüft mit Molybdänsäurelösung auf Phosphorsäure (§. 142. 10).

341 3. Man fügt zu einer Probe salpetersaures Silberoxyd, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde und fügt dann vorsichtig Ammon zu; bleibt ein schwarzer Rückstand, so ist dieser Schwefelsilber (von einem Schwefelalkalimetall oder einem unterschwefligsauren Salze herrührend). Man versetzt nun die ammoniakalische, nöthigenfalls filtrirte Lösung mit Salpetersäure in einigem Ueberschuss, so dass sich erst gefälltes phosphorsaures Silberoxyd wieder löst und nur das Chlor- (Jod- und Brom-) Silber zurückbleibt. Man filtrirt den Niederschlag ab und neutralisirt das Filtrat vorsichtig und genau mit Ammon. Entsteht hierdurch ein hellgelber Niederschlag, so ist in (340) gefundene Phosphorsäure als dreibasische, entsteht ein weisser, als zweibasische vorhanden. — Auf Jod und Brom und eventuell auf Chlor prüft man Theile der Wasserlösung der Asche nach (178) und (180)*).

342 4. Man versetzt eine Portion, nachdem man sie mit Salzsäure erhitzt und mit Ammon wieder alkalisch gemacht hat, mit oxalsaurem

*) Sollen Pflanzen- oder Thierstoffe auf Halogene mit Sicherheit geprüft werden, so müssen besondere Portionen unter Zusatz von kohlensaurem Natron verkohlt und die Wasserlösungen der so erhaltenen Rückstände untersucht werden (vergl. meine Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Auflage, Bd. II, S. 652).

Ammon und lässt stehen; weisser Niederschlag: Kalk. Man filtrirt und versetzt das Filtrat mit Ammon und phosphorsaurem Natron; krystallinischer Niederschlag, oft erst nach längerem Stehen wahrnehmbar: Magnesia. (Magnesia findet sich oft in deutlich nachweisbarer, Kalk nur in höchst geringer Menge, auch dann, wenn kohlensaure und phosphorsaure Alkalien zugegen sind.)

5. Auf Kali und Natron prüft man nach (168) und zwar, je nachdem Magnesia zugegen ist oder nicht, nach β oder α.

6. Lithion, welches in Aschen viel öfter angetroffen wird, als man früher glaubte, und Rubidion, einen fast constanten Begleiter des Kalis, findet man in dem aus Alkalisalzen bestehenden Rückstande am leichtesten durch Spectralanalyse (§. 93).

b. *Untersuchung des in Wasser nicht löslichen Antheils.*

1. Den grösseren Theil der mit Wasser erschöpften Asche erwärmt man (wenn sie noch viel Kohle enthielt, nach weiterem Einäschern) mit Salzsäure (Aufbrausen: Kohlensäure, an alkalische Erden gebunden; Chlorentwickelung: Manganoxyde), verdampft das Ganze unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zur Trockne, erhitzt etwas stärker, um die Kieselsäure abzuscheiden, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, setzt Wasser zu, erwärmt und filtrirt von dem unlöslichen Rückstande ab. Man wäscht denselben mit Wasser aus und prüft dann Lösung und Rückstand wie folgt: 343

α. Lösung.

aa. Man prüft einen Theil derselben mit Schwefelwasserstoff. Entsteht hierdurch ein anderer als rein weisser Niederschlag, so ist derselbe nach dem gewöhnlichen Gange der Analyse zu prüfen. (Die Pflanzenaschen enthalten zuweilen Kupfer; wenn die Gewächse mit durch salpetersaures Bleioxyd geruchlos gemachten Excrementen gedüngt werden: Blei etc.) 344

bb. Man versetzt einen Theil der Lösung mit Ammon, bis der entstehende Niederschlag beim Umrühren eben nicht mehr verschwindet und fügt essigsaures Ammon und etwas freie Essigsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit entschieden sauer reagirt. Hierdurch entsteht in den meisten Fällen ein weisser Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd, dem unter Umständen etwas phosphorsaure Thonerde beigemengt sein kann. Man filtrirt ihn ab, wäscht ihn aus, erhitzt ihn mit reiner Kalilauge, filtrirt und prüft das Filtrat durch Ansäuern mit Salzsäure

und Erwärmen mit Ammon auf Thonerde. Den in Kalilauge unlöslichen Rückstand kann man erforderlichen Falles in Salzsäure lösen und die Lösung mit Rhodankalium auf Eisen prüfen. — Ist die von dem (nur oder der Hauptsache nach aus phosphorsaurem Eisenoxyd bestehenden) Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit röthlich, so ist mehr Eisenoxyd vorhanden, als der Phosphorsäure entspricht; ist sie farblos, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis die Flüssigkeit röthlich erscheint. (Die Menge des so entstehenden Niederschlages von phosphorsaurem Eisenoxyd gestattet eine Schätzung der vorhandenen Phosphorsäure.) Man erhitzt die röthlich gewesene oder durch Zusatz von Eisenchlorid röthlich gewordene Flüssigkeit zum Kochen (sollte dieselbe hierdurch nicht farblos werden, so müsste noch etwas essigsaures Ammon zugefügt und nochmals zum Sieden erhitzt werden), filtrirt heiss ab, neutralisirt mit Ammon (ein irgend erheblicher Ueberschuss ist zu vermeiden) und filtrirt wenn nöthig nochmals. Das Filtrat versetzt man in einer zu verschliessenden, fast ganz angefüllten Kochflasche mit gelblichem Schwefelammonium, filtrirt einen nach längerem Stehen etwa entstandenen Niederschlag ab und prüft ihn nach (139) und folgende auf Mangan und Zink, welches letztere sich ausnahmsweise in Aschen findet. Die durch Schwefelammonium nicht gefällte oder vom Schwefelammonium-Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit aber prüft man auf Kalk (dem noch etwas Strontian beigemischt sein kann) und Magnesia nach §§. 195 und 196.

β. Rückstand.

345 Der in Salzsäure unlösliche Rückstand enthält die bei der Behandlung mit Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure, — ferner etwa vorhandenen Baryt, den grössten Theil etwa vorhandenen Strontians und möglichen Falles auch noch etwas Bleioxyd in Gestalt schwefelsaurer Salze und endlich die an und für sich in Salzsäure unlöslichen Bestandtheile der Asche. Diese sind bei den meisten Aschen Sand, Thon, Kohle, somit Substanzen, welche in Folge mangelhafter Reinigung oder Verbrennung der Pflanzen etc. zugegen sind, oder vom Tiegel herrühren. Nur bei den sehr kieselsäurereichen Aschen der Getreidehalme etc. kommt es vor, dass ein Theil der eigentlichen Asche durch Salzsäure nicht völlig zersetzt wird.

Man kocht den ausgewaschenen Rückstand längere Zeit mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, filtrirt, heiss, wäscht mit siedendem Wasser aus und weist im Filtrate die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure nach (§. 150. 2). Den ungelöst gebliebenen Antheil des Rückstandes erhitzt man mit ganz verdünnter Salpetersäure und prüft

diese Lösung nach dem gewöhnlichen Gange auf Blei, Baryt und Strontian.

War nun die Asche eine solche, welche durch Salzsäure zerlegt wurde, so kann man in der Regel diesen Theil der Untersuchung als beendigt betrachten (denn nur selten wird es von Interesse sein, die zufälligen Beimischungen von Thon und Sand durch Aufschliessen genauer zu untersuchen); war aber die Asche eine sehr kieselsäurereiche, von der zu vermuthen ist, dass sie durch Salzsäure nicht ganz zersetzt wurde, so dampft man den beim Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron unlöslich gebliebenen, mit verdünnter Salpetersäure erschöpften und dann ausgewaschenen Rückstand zur Hälfte mit überschüssiger reiner Natronlauge in einer Silber- oder Platinschale zur Trockne ein. Hierdurch werden die Silicate der Asche zersetzt, etwaiger Sand aber nur wenig angegriffen. Man säuert nun mit Salzsäure an, verdampft zur Trockne und verfährt wie in (343), — zur Auffindung der Alkalien in dem in Wasser unlöslichen Theil der Asche aber benutzt man die andere Hälfte des eben genannten ausgewaschenen Rückstandes und verfährt damit nach (228). Findet man hier Alkalien, so kann man dieselben jedoch nur dann als zur eigentlichen Asche gehörig betrachten, wenn diese frei war von Thon und anderen, möglichen Falles Alkalien enthaltenden Verunreinigungen.

2. Den Rest der mit Wasser erschöpften Asche kann man zwar nach §. 146, 6. auf Fluor prüfen. Da aber beim Einäschern von Fluor enthaltenden organischen Substanzen Fluor verloren geht (Tammann*) und der zurückgebliebene Antheil unter Umständen auch theilweise in die Wasserlösung übergehen kann, so muss, wenn die Frage, ob eine Pflanzen- oder Thiersubstanz Fluor enthält, genau entschieden werden soll, eine besondere Portion derselben nach dem Erhitzen mit reiner Kali- oder Natronlauge sammt dieser zur Trockne gebracht und eingeäschert werden. Der so erhaltene Rückstand ist alsdann nach §. 146, 6. zu prüfen.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 24. 342.

Dritter Abschnitt.

Erklärung des praktischen Verfahrens, Zusätze und Bemerkungen zu demselben.

I. Bemerkungen zur einleitenden Prüfung.

Zu §§. 176 — 178 incl.

Aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften eines Körpers, besonders wenn er kein Gemenge ist, lässt sich, wie oben bemerkt, in vielen Fällen ein gewisser Schluss auf seine Natur im Allgemeinen machen. Hat man z. B. einen weissen Körper, so schliesst man, es sei kein Zinnober; hat man einen sehr leichten, so vermuthet man, es sei keine Bleiverbindung u. s. w. — Solche Schlüsse führen häufig schneller zum Ziele und sind daher zulässig und räthlich, so lange sie in ihrer Allgemeinheit bleiben. Treten sie aber aus dieser heraus, so wird daraus leicht ein Rathen, es entstehen vorgefasste Meinungen, welche fast immer, indem sie für alle eintretenden widersprechenden Reactionen blind machen, zu falschen Resultaten führen.

Um das Verhalten einer Substanz in höherer Temperatur zu prüfen, kann man sich auch wohl kleiner Löffel von Eisen oder des Platinbleches bedienen, doch liefert der Versuch in der Glasröhre meist ein anschaulicheres Resultat und lässt flüchtige Körper weniger leicht übersehen, auch ihrer Natur nach besser beurtheilen. Zuweilen ist es auch zweckmässig, eine Probe des Körpers in einer schief gehaltenen kurzen, oben und unten offenen Glasröhre zu erhitzen, um seine etwaigen Oxydationsproducte kennen zu lernen; so entdeckt man z. B. auf diesem Wege leicht kleine Mengen eines Schwefelmetalles (§. 156. 7).

Liefert eine Substanz, in der Glasröhre erhitzt, ein Sublimat (9), so muss man beim Einathmen der Dämpfe, welche die Substanz beim Erhitzen auf Kohle entwickelt (11), vorsichtig sein, auf dass man nicht

die schädlichen Dämpfe von Quecksilbersalzen oder anderen flüchtigen und giftigen Metallverbindungen in grösserer Menge einathmet.

Hinsichtlich der einleitenden Prüfung mit dem Löthrohr ist als wohl zu beachtend hinzuzufügen, dass der Anfänger, so lange ihm die bei Löthrohrversuchen so unentbehrliche Uebung und der dadurch sich bildende richtige Blick fehlt, aus den pyrochemischen Versuchen nicht zu viel schliesse. Es geschieht gar leicht, dass, wenn man an einem schwachen Beschlage mit Bestimmtheit ein Metall erkennen will, oder wenn man sich durch nicht eintretende Reduction, nicht erfolgende Färbung mit Kobaltsolution u. s. w. für überzeugt hält, dieser oder jener Körper könne nicht zugegen sein, Irrungen und Uebersehen einzelner Bestandtheile die Folge sind, indem zwar die Erscheinungen meist untrüglich, ihre Hervorrufung aber nicht immer leicht ist, auch zufällige Umstände die Reactionen modificiren.

Endlich ist noch als eine Erfahrungssache zu erwähnen, dass viele Anfänger, in der Meinung, sie würden durch die eigentliche Untersuchung die Natur der Substanz schon zu ermitteln wissen, die einleitende Prüfung zur Ersparung von Zeit und Mühe ganz vernachlässigen. Anstatt die Unklugheit dieser Ansicht nachzuweisen, bemerke ich nur beispielsweise, dass man in solcher Meinung Befangene stundenlang nach allen organischen Säuren suchen sieht, bis sie endlich finden, dass gar keine zugegen ist. Alles bloss, um Zeit und Mühe zu ersparen.

II. Bemerkungen zur Auflösung der Körper u. s. w.

Zu §§. 179 — 181 incl.

Wenn man die Charakteristik der im §. 179 aufgestellten Classen, in welche wir die Körper, mit Ausnahme der regulinischen Metalle, nach ihrem Verhalten zu gewissen Lösungsmitteln bringen, betrachtet, so scheinen sie schärfer begrenzt, als sie in Wirklichkeit sind. Diese Unbestimmtheit rührt von den auf der Grenze stehenden, von den schwer löslichen Körpern her und gibt dem Anfänger oft zu Irrungen Veranlassung. Es soll daher über diese Eintheilung im Allgemeinen Einiges hinzugefügt werden.

Am schwierigsten ist es, genau festzustellen, welche Körper man als in Wasser lösliche, welche als unlösliche zu betrachten habe, da die Zahl der in Wasser schwer löslichen besonders gross und die Uebergänge sehr allmählich sind. Der schwefelsaure Kalk, in etwa 500 Theilen Wasser löslich, könnte vielleicht als Grenze dienen, da er in wässeriger Lösung durch die scharfen Reagentien, welche wir für Kalk und Schwefelsäure besitzen, noch mit grosser Sicherheit erkannt werden kann.

ander trennt oder neben einander erkennt. Diese Gruppen sind im Allgemeinen dieselben, in welche wir die Basen bei dem Gange der Analyse scheiden. Auf dieser Trennung in Gruppen und auf der Einzelerkennung der gruppenweise geschiedenen Metalle beruht der §§. 189 bis 198 incl. auseinandergesetzte Gang der Analyse zur Untersuchung der Verbindungen, in welchen sämmtliche hier überhaupt in Betracht kommende Basen vorausgesetzt werden. — Es wurde daselbst vor Allem darauf Rücksicht genommen, eine praktische Anleitung zu geben, wie man zu verfahren habe, wenn man wirklich analysiren will. Da dieses Zweckes halber Vieles aufgenommen werden musste, was zum rein theoretischen Verständnisse nicht nothwendig und zur schnellen Uebersicht eher hinderlich ist, und da Verständniss und Uebersicht als die unerlässlichsten Bedingungen zu erfolgreicher Arbeit erscheinen, so soll hier kurz der Schlüssel zu obigem Verfahren, was die Scheidung in Gruppen betrifft, gegeben werden. In Bezug auf die Einzelerkennung der Basen verweise ich auf das §§. 88 bis 134 incl. in den Zusätzen und Bemerkungen Gesagte.

Die allgemeinen Reagentien, deren wir uns im Gange der Analyse zur Trennung der Basen in Hauptgruppen bedienen, sind: Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und kohlensaures Ammon. Die Reihenfolge, in welcher sie angewendet werden, ist dieselbe, in der sie eben aufgezählt worden sind. Das Schwefelammonium spielt eine doppelte Rolle. In einer derselben wird es zuweilen durch Schwefelnatrium ersetzt.

Nehmen wir an, wir hätten sämmtliche Basen, arsenige und Arsensäure und endlich phosphorsauren Kalk (der uns als Typus der in Säuren löslichen, durch Ammon unverändert abgeschieden werdenden Salze der alkalischen Erden dienen mag), d. h. alle Körper, welche wir oben bei dem Gange zur Auffindung der Basen berücksichtigt haben, gleichzeitig in Auflösung.

Chlor bildet nur mit Silber und Quecksilber unlösliche Verbindungen. Chlorblei ist in Wasser schwer löslich. Das unlösliche Chlorquecksilber entspricht dem Quecksilberoxydul. Setzen wir daher zu unserer Auflösung:

1. *Salzsäure*,

so entfernen wir aus der Lösung die Metalloxyde der ersten Abtheilung der fünften Gruppe, namentlich alles Silberoxyd und alles Quecksilberoxydul. Je nach der Concentration der Lösung fällt vielleicht auch ein Theil des Bleies als Chlorblei nieder. Das letztere ist an und für sich unwesentlich, da jedenfalls eine zur Erkennung des Bleies genügende Menge in Lösung bleibt.

Schwefelwasserstoff schlägt aus einer Lösung, welche eine freie Mineralsäure enthält, die Oxyde der fünften und sechsten Gruppe vollständig nieder. — Alle anderen Basen aber werden unter den angegebenen Umständen nicht gefällt, und zwar die der ersten und zweiten Gruppe (abgesehen davon, dass deren Schwefelmetalle in sauren Lösungen nie entstehen können) schon aus dem Grunde nicht, weil ihre Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, — die der dritten Gruppe nicht, weil Schwefelaluminium und Schwefelchrom auf nassem Wege sich überhaupt gar nicht bilden können, und die der vierten Gruppe nicht, weil sich dieselben, obgleich an und für sich in Wasser unlöslich, bei Anwesenheit überschüssiger Mineralsäuren nicht bilden können.

Setzen wir daher zu unserer Lösung, aus welcher wir mit Salzsäure Silberoxyd und Quecksilberoxydul bereits vollständig entfernt haben, und in welcher sich noch Salzsäure im freien Zustande befindet:

2. *Schwefelwasserstoff*,

so entfernen wir aus derselben den Rest der Oxyde der fünften und die Oxyde der sechsten Gruppe, also: Blei-, Quecksilber-, Kupfer-, Wismuth-, Cadmiumoxyd, sowie Gold- und Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinn- und Antimonoxyd, arsenige Säure und Arsensäure. Alle übrigen Oxyde bleiben in Lösung, und zwar entweder unverändert, oder auf eine niedere Oxydationsstufe zurückgeführt, wie z. B. Eisenoxyd, Chromsäure u. s. w.

Die den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben, wenigstens was die höheren Schwefelungsstufen betrifft, die Eigenschaft, sich mit basischen Schwefelmetallen (den Schwefelverbindungen der Alkalimetalle) zu in Wasser löslichen Sulfosalzen zu verbinden; die den Oxyden der fünften Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen haben diese Eigenschaft nicht oder nur in beschränkterem Maasse (Quecksilbersulfid löst sich in Schwefelkalium und Schwefelnatrium, aber so gut wie nicht in Schwefelammonium; Schwefelkupfer löst sich ein wenig in Schwefelammonium, aber nicht in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium). — Behandeln wir daher die sämmtlichen durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Schwefelmetalle

3. *mit Schwefelammonium* (beziehungsweise *Schwefelnatrium*),

nöthigenfalls unter Zusatz von etwas Schwefel oder gelbem Schwefelammonium, so bleiben Quecksilber-, Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumsulfid ungelöst, die übrigen Sulfide lösen sich als Schwefelgold-, Schwefelplatin-, Schwefelantimon-, Schwefelzinn-,

Schwefelarsen-Schwefelammonium (oder Schwefelnatrium) auf und werden aus dieser Lösung durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure entweder unverändert oder als höhere Schwefelungsstufen (sie nehmen vom gelben Schwefelammonium Schwefel auf) gefällt. Die Säure zersetzt nämlich das gebildete Sulfosalz. Die Sulfobase (Schwefelammonium oder Schwefelnatrium) wird durch die Salzsäure in Chlormetall und Schwefelwasserstoff zerlegt, die frei gewordene Sulfosäure aber fällt nieder. Zugleich wird Schwefel abgeschieden, sofern das Schwefelammonium einen Ueberschuss desselben enthält. Er macht die Farbe der gefällten Schwefelmetalle heller, was bei ihrer Beurtheilung zu berücksichtigen ist.

Die den noch in Lösung befindlichen Oxyden entsprechenden Schwefelmetalle sind theils — wie die der Alkalien und alkalischen Erden — in Wasser löslich, theils — wie die der Thonerde und des Chromoxyds — durch Wasser in Oxydhydrate und Schwefelwasserstoff zersetzbar, theils — wie die der vierten Gruppe — in Wasser unlöslich. Die letztgenannten würden daher niedergeschlagen worden sein, hätte es die freie Säure nicht verhindert. Nehmen wir daher diese Bedingung des Nichtgefälltwerdens, die freie Säure, weg, machen wir also die Lösung alkalisch und fügen erforderlichen Falles noch mehr Schwefelwasserstoff hinzu, oder setzen wir

4. *Schwefelammonium*,

welches beides in sich vereinigt, zur Lösung (nachdem, um unnöthige Schwefelwasserstoffentwickelung zu vermeiden, die freie Säure durch Ammon abgestumpft, auch nöthigenfalls, um die Fällung der Magnesia durch Ammon sicher zu hindern, noch Chlorammonium zugefügt worden ist), so fallen die den Oxyden der vierten Gruppe entsprechenden Schwefelmetalle, also Schwefeleisen, Schwefelmangan, Schwefelkobalt, Schwefelnickel und Schwefelzink nieder. Mit ihnen aber werden Thonerdehydrat, Chromoxydhydrat und phosphorsaurer Kalk niedergeschlagen, weil die Säuren der Thonerde- und Chromoxydsalze und die Säure, welche den phosphorsauren Kalk in Lösung erhalten hat, in Ammonsalze übergehen, und der hierbei auftretende Schwefelwasserstoff sich mit den abgeschiedenen Oxydhydraten oder dem phosphorsauren Kalk nicht zu verbinden vermag.

In Lösung sind uns jetzt nur noch die alkalischen Erden und die Alkalien geblieben. — Die neutralen kohlensauren Verbindungen der ersteren sind in Wasser so gut als unlöslich, die der letzteren löslich. Setzen wir daher

5. *kohlensaures Ammon*

zu, nebst etwas reinem Ammon, um der Bildung doppeltkohlensaurer Salze sicher vorzubeugen, so müssten die alkalischen Erden sämmtlich niedergeschlagen werden. Es ist dies jedoch nur in Bezug auf Baryt, Strontian und Kalk wahr*); von der Magnesia wissen wir, dass sie wegen ihrer Neigung, mit Ammonsalzen Doppelverbindungen zu bilden, nur theilweise und bei Anwesenheit eines anderweitigen Ammonsalzes gar nicht, wenigstens nie in kürzerer Frist, niedergeschlagen wird. Um diese Unsicherheit ganz zu vermeiden, setzt man daher vor dem Zusatz des kohlensauren Ammons Salmiak zu, wenn solcher noch nicht in genügender Menge zugegen ist, und filtrirt nach kurzer Einwirkung in gelinder Wärme ab, damit die Fällung der Magnesia ganz und gar verhindert werde.

In Lösung haben wir jetzt noch Magnesia und die Alkalien. Von der Anwesenheit der ersteren überzeugen wir uns durch phosphorsaures Natron und Ammon; die Abscheidung derselben nehmen wir jedoch auf andere Weise vor, um keine Phosphorsäure, welche die weitere Analyse erschweren würde, ins Spiel zu bekommen. Man gründet sie darauf, dass die Magnesia als Hydrat unlöslich ist. Man glüht daher, um die Ammonsalze zu verjagen, entfernt etwa vorhandene Schwefelsäure oder andere mit Baryt in Wasser unlösliche Salze bildende Säuren, welche die Nachweisung der Alkalien erschweren würden, durch Zusatz von Chlorbaryum und schlägt die Magnesia mit Barythydrat oder Kalkmilch nieder, wobei die Alkalien neben löslichen Baryt- und Kalkverbindungen in Lösung bleiben. Durch Zusatz von kohlensaurem Ammon werden die Baryt- und Kalkverbindungen entfernt und die fixen Alkalien alsdann nebst dem gebildeten und dem im Ueberschuss zugesetzten Ammonsalz in Lösung erhalten. Entfernt man diese durch Glühen, so erhält man jene allein. — Da aber kohlensaurer Baryt und kohlensaurer Kalk in Ammonsalz-Lösungen nicht ganz unlöslich sind und, mit Chlorammonium verdampft, kohlensaures Ammon, Chlorbaryum und Chlorcalcium liefern, so muss man in der Regel, nach Entfernung der Ammonsalze durch Glühen, nochmals mit ein wenig kohlensaurem Ammon unter Zusatz von ein paar Tropfen

*) Dass auch von diesen Basen Spuren in Lösung bleiben, theils weil die kohlensauren Salze an und für sich nicht absolut unlöslich in Wasser sind, theils und hauptsächlich, weil sie in Salmiaksolution sich merklicher lösen, ist bereits in §. 99 auseinandergesetzt. Dieses Verhalten bedingt die in (162) vorgeschriebene Prüfung der Flüssigkeit, welche von dem durch kohlensaures Ammon hervorgebrachten Niederschlag abfiltrirt worden ist, mit schwefelsaurem und oxalsaurem Ammon. In der im Text gegebenen allgemeinen Erklärung des Ganges habe ich die in die Lösung übergehenden Spuren von Baryt, Strontian und Kalk ausser Acht gelassen.

Ammon fällen, um eine von Baryt und Kalk völlig freie Lösung zu erhalten, in welcher man nun Kali und Natron ohne Schwierigkeit nachweisen kann.

Zur Aufsuchung des Ammons endlich muss, wie sich von selbst versteht, eine neue Probe genommen werden.

b. Auffindung der Säuren.

Bevor man zur Untersuchung der Säuren und Halogene übergeht, beachtet man, welche überhaupt, je nach den gefundenen Basen und der Classe, in welche der Körper nach seiner Löslichkeit gehört, vorhanden sein können, damit man nicht unnöthige Versuche mache. Die im Anhange IV. zugefügte Tabelle wird dem Anfänger dabei von Nutzen sein.

Die allgemeinen Reagentien, welche wir zur Auffindung der Säuren gebrauchen, sind, wie sich aus dem Früheren ergibt, bei den anorganischen Säuren Chlorbaryum und salpetersaures Silberoxyd, bei den organischen Chlorcalcium und Eisenchlorid. Vor Allem muss man sich daher überzeugt haben, ob man bloss mit anorganischen Säuren zu thun hat, oder ob auch auf organische Rücksicht zu nehmen ist. — Letzteres aber ist stets der Fall, wenn sich der Körper beim Glühen durch Kohleabscheidung schwärzt. — Bei der Untersuchung auf Basen dienen uns die allgemeinen Reagentien dazu, die verschiedenen Gruppen der Basen wirklich zu trennen; bei den Säuren bedienen wir uns derselben der Hauptsache nach in anderer Art, nämlich nur, um uns von der Abwesenheit oder Anwesenheit der in die verschiedenen Gruppen gehörenden Säuren zu überzeugen.

Nehmen wir, wie wir es eben bei den Basen gethan haben, auch hier an, wir hätten eine wässerige Lösung, in der alle Säuren, welche überhaupt in den obigen Gang aufgenommen sind, etwa an Natron gebunden, zugegen wären.

Baryt bildet mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, mit arseniger Säure, Arsensäure, mit Kohlensäure, Kieselsäure, Borsäure, Chromsäure und Oxalsäure, Weinsäure und Citronensäure unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen, auch das Fluorbaryum ist unlöslich oder wenigstens schwer löslich; alle diese Verbindungen lösen sich mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts in Salzsäure. Setzen wir daher zu einem Theilchen unserer neutralen oder nöthigenfalls neutral gemachten Auflösung

1. *Chlorbaryum*,

so erfahren wir sogleich allgemeinhin, dass wenigstens eine von den oben angeführten Säuren zugegen ist. Fügen wir zu dem entstandenen Niederschlage Salzsäure, so gibt sich die Anwesenheit der Schwefelsäure zu erkennen, indem ja die anderen Barytsalze sämmtlich gelöst werden,

während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt. — Bei seiner Anwesenheit lässt sich nur die Gegenwart eines Theils der übrigen eben genannten Säuren durch die Reaction mit Chlorbaryum mit Sicherheit erkennen. Denn wenn man die salzsaure Auflösung der Niederschläge abfiltrirt und mit Ammon übersättigt, so wird z. B. der borsaure, der weinsteinsaure, citronensaure u. s. w. Baryt nicht immer wieder niederfallen, weil diese Niederschläge vom gebildeten Salmiak in Auflösung gehalten werden. Aus diesem Grunde kann Chlorbaryum nicht zur wirklichen Abscheidung der sämmtlichen genannten Säuren dienen, und wir legen daher darauf, was die Einzelerkennung der Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, anbetrifft, kein weiteres Gewicht. Von grösser Bedeutung ist es uns aber deswegen, weil durch nicht entstehende Fällung in neutraler Lösung ein so grosser Theil der Säuren alsbald ausgeschlossen wird.

Silber bildet mit Schwefel, Chlor, Jod, Brom, Cyan, Ferrocyan und Ferridcyan, — Silberoxyd mit Phosphorsäure, arseniger Säure, Arsensäure, Borsäure, Chromsäure, Kieselsäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure in Wasser unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen. Dieselben sind mit Ausnahme des Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-, Ferrocyan-, Ferridcyan- und Schwefelsilbers in verdünnter Salpetersäure löslich. Setzen wir daher zu unserer Auflösung, welche aus dem eben angeführten Grunde ganz neutral sein oder gemacht werden muss:

2. *salpetersaures Silberoxyd*,

so gibt sich uns die Anwesenheit einer oder mehrerer der genannten Säuren alsbald kund, und zwar, was die meisten anbetrifft, nur allgemeinhin. Chromsäure, Arsensäure und andere, deren Silbersalze gefärbt sind, können jedoch mit ziemlicher Sicherheit schon aus der Farbe des Niederschlages erkannt werden. Setzen wir zu dem Niederschlage Salpetersäure, so gibt sich uns die Anwesenheit der Haloidverbindungen und des Schwefelsilbers zu erkennen, da sie ungelöst bleiben, während die Oxydsalze sich sämmtlich lösen. — Die vollständige Abscheidung der Säuren, welche mit Silberoxyd in Wasser unlösliche Sauerstoffsalze bilden, durch Neutralisation der salpetersauren Lösung mit Ammon gelingt aus derselben Ursache nicht, welche die Abtrennung der Säuren durch Chlorbaryum unsicher macht. Das entstehende Ammonsalz verhindert nämlich, wie oben die Wiederfällung mehrerer Barytsalze, so hier die Wiederausscheidung mehrerer Silbersalze durch Ammon aus der sauren Lösung. Das salpetersaure Silberoxyd ist demnach, abgesehen davon, dass es zur Abscheidung des Chlors, Broms, Jods, Cyans u. s. w. dient und auf Chromsäure u. s. w. hinweist, besonders auch, wie das Chlorbaryum, dazu wichtig, dass es, wenn neutrale Lösungen nicht davon gefällt werden, die Abwesenheit vieler Säuren von vornherein anzeigt.

Das Verhalten zu untersuchender Lösungen zu diesen beiden Reagentien gibt daher gleich von Anfang guten Aufschluss, ob man alle angeführten Proben machen müsse, oder welche man überschlagen könne. Hat man z. B. durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen, durch salpetersaures Silberoxyd hingegen nicht, so wird es — angenommen, die Lösung sei concentrirt genug und enthielte nicht schon Ammonsalze — überflüssig sein, auf Phosphorsäure, Chromsäure, Borsäure, Kieselsäure, arsenige Säure, Arsensäure, Oxalsäure, Weinsteinsäure und Citronensäure zu prüfen. Derselbe Umstand wird eintreten, im Falle man nur durch Silberlösung, nicht aber durch Chlorbaryum einen Niederschlag bekommen hat. Es ist einleuchtend, wie viele Einzelversuche durch diese einfachen Combinationen erspart werden.

Wenn wir nach diesen Betrachtungen nun wieder zu unserem vorliegenden Falle, in dem wir alle Säuren als gleichzeitig anwesend voraussetzen, zurückkehren, so wären wir also auf die nähere Prüfung auf Chlor, Brom, Jod, Cyan, Ferrocyan, Ferridcyan und Schwefel (deren Trennung und specielle Erkennung schon in §. 157 auseinandergesetzt ist) hingewiesen und hätten die Anwesenheit der Schwefelsäure bereits erkannt, auch wäre Grund und Ursache vorhanden, auf alle übrigen durch beide Reagentien gefällt werdenden Säuren Rücksicht zu nehmen. Die Erkennung derselben beruht auf den Resultaten von lauter einzelnen Versuchen, welche, da sie oben schon abgehandelt und erklärt sind, hier übergangen werden können. Das Nämliche gilt von dem Reste der unorganischen Säuren, also von der Salpetersäure und der Chlorsäure.

Von den organischen Säuren werden in der Kälte durch Chlorcalcium bei Gegenwart von Salmiak die Oxalsäure, (die Traubensäure) und die Weinsteinsäure gefällt, und zwar die beiden ersteren sogleich, die letztere öfters erst nach längerem Stehen; das Niederfallen des citronensauren Kalkes hingegen wird durch die Gegenwart von Ammonsalzen verhindert und tritt erst beim Kochen der Lösung oder beim Vermischen derselben mit Alkohol ein; das letzte Mittel dient uns auch zur Abscheidung des äpfelsauren und bernsteinsauren Kalkes aus wässeriger Lösung. Setzen wir daher zu unserer Flüssigkeit

3. *Chlorcalcium* im Ueberschuss und Salmiak,

so werden Oxalsäure, (Traubensäure) und Weinsteinsäure gefällt, gleichzeitig fallen jedoch die Kalksalze einiger unorganischer Säuren, z. B. phosphorsaurer Kalk, mit nieder, wenn solche zugegen sind. Wir müssen daher zur Einzelerkennung der gefällten organischen Säuren solche Reactionen wählen, welche keine Verwechselung derselben mit den ebenfalls gefällten unorganischen Säuren zulassen. — Zur Erkennung der Oxalsäure wählen wir demnach Gypslösung unter Zusatz von Essigsäure (§. 145, 5.), zur Auffindung der Weinsteinsäure (und Trauben-

säure) aber behandeln wir den durch Chlorcalcium erzeugten Niederschlag mit Natronlauge, da hierin nur die Kalksalze der beiden genannten Säuren in der Kälte löslich, beim Kochen aber unlöslich sind.

In Lösung haben wir jetzt von organischen Säuren noch Citronensäure und Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Salicylsäure und Benzoësäure, Essigsäure und Ameisensäure. Die Citronensäure und Aepfelsäure wie auch die Bernsteinsäure werden abgeschieden, wenn man zu der von dem oxalsauren, weinsteinsauren etc. Kalk abfiltrirten Flüssigkeit, welche noch überschüssiges Chlorcalcium enthält, Alkohol setzt. Mit dem äpfelsauren, citronensauren und bernsteinsauren Kalke fällt stets schwefelsaurer und borsaurer Kalk nieder, wenn Schwefelsäure oder Borsäure zugegen ist, daher man sich wohl zu hüten hat, die Kalkniederschläge dieser Säuren mit denen der Citronensäure, Aepfelsäure und Bernsteinsäure zu verwechseln. Durch Abdampfen entfernen wir jetzt den Alkohol und setzen alsdann der neutralen Flüssigkeit

4. *Eisenchlorid*

zu. Die Benzoësäure und der Theil der Bernsteinsäure, welcher als Kalksalz noch nicht abgeschieden worden ist, werden dadurch in Verbindung mit Eisenoxyd niedergeschlagen, Salicylsäure, welche sich durch Violettfärbung der Flüssigkeit zu erkennen gibt, Ameisensäure und Essigsäure bleiben in Lösung.

Die Methoden zur weiteren Trennung der Gruppen und die Reactionen, auf welchen die Erkennung der einzelnen Säuren beruht, sind oben bereits ausführlich angegeben worden und können daher hier übergangen werden.

B. Besondere Bemerkungen und Zusätze zum Gange der Analyse.

In diesem Abschnitte soll noch auf Manches aufmerksam gemacht werden, was in den Gang der Analyse nicht aufgenommen werden konnte; auch werde ich hier Gelegenheit nehmen, in kurzer Weise und kleinerer Schrift darauf hinzuweisen, wie sich der analytische Gang erweitert, wenn bei einer Untersuchung auf die seltener vorkommenden Elemente Rücksicht genommen werden muss.

Zu §. 189.

Im Anfange des §. 189 ist vorgeschrieben, neutrale oder saure wässerige Lösungen mit Salzsäure zu versetzen. Man thut dies tropfenweise. Entsteht kein Niederschlag, so genügen wenige Tropfen, weil ja alsdann die Flüssigkeit nur sauer gemacht werden soll, um die

Fällung der Metalle aus der Eisengruppe durch Schwefelwasserstoff zu verhüten. Entsteht einer, so könnte man, wie dies von Anderen vorgeschlagen worden ist, eine neue Probe nehmen und diese mit Salpetersäure ansäuern. Aber abgesehen davon, dass man auch durch diese in manchen Fällen Niederschläge bekommt, z. B. in einer Lösung von Brechweinstein, ziehe ich die Anwendung der Salzsäure, d. h. die völlige Ausfällung des dadurch Fällbaren, aus drei Gründen vor. Einmal lassen sich aus einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Metalle durch Schwefelwasserstoff besser fällen, als aus einer durch Salpetersäure sauren Flüssigkeit, — ferner wird die weitere Analyse, falls man Silber, Quecksilberoxydul oder Blei in Lösung hat, durch die völlige oder theilweise Ausfällung dieser Metalle als Chlormetalle wesentlich erleichtert, und endlich ist es unmöglich, die genannten drei Metalle in einer Form abzuscheiden, die geeigneter wäre, sie neben einander zu erkennen, als gerade in der der Chlormetalle. Ausserdem erspart man bei der Anwendung der Salzsäure die weitere Prüfung, ob etwa bei den Metallen der fünften Gruppe gefundenes Quecksilber als Oxyd oder Oxydul zugegen war. — Dass man das Blei, wenn solches in grösserer Menge vorhanden ist, sowohl bei den Chlormetallen als bei dem in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag erhält, kann kaum ein Vorwurf dieser Methode genannt werden, indem die Untersuchung auf andere Metalle der fünften und auch der sechsten Gruppe dadurch nur erleichtert wird, dass man den grössten Theil des Bleies gleich anfangs aus der Lösung entfernt.

Mit den zwei unlöslichen Chlormetallen und dem schwer löslichen Chlorblei könnte, wie gesagt, ein basisches Antimonoxydsalz, z. B. aus dem Brechweinstein oder einer analogen Verbindung, abgeschieden werden, auch basisches Chlorwismuth und Metazinnchlorid und endlich auch Benzoësäure und Salicylsäure. Da aber basisches Antimonoxydsalz wie basisches Chlorwismuth in überschüssiger Salzsäure löslich sind, so gehen diese wieder in Lösung, wenn man die Menge der Salzsäure vermehrt. Sie haben daher auf das weitere Verfahren keinen Einfluss. — Es ist weder gut noch nöthig, die mit überschüssiger Salzsäure versetzte Flüssigkeit zu erwärmen, weil dadurch ein wenig etwa gefällten Quecksilberchlorürs in Chlorid übergeführt werden könnte.

Bei dem Auswaschen des durch Salzsäure entstandenen Niederschlages mit Wasser kann, wenn Wismuth, Antimon, Blei oder Metazinnsäure zugegen ist, bei der Vereinigung des ablaufenden Wassers mit dem ersten Filtrat eine Trübung oder ein Niederschlag entstehen, und zwar bei Anwesenheit von Wismuth oder Antimon dann, wenn die Quantität der vorhandenen freien Salzsäure nicht hinreichend ist, die das Trübewerden veranlassende Ausscheidung der basischen Salze zu verhindern, bei Anwesenheit von Chlorblei und Metazinnsäure aber dann, wenn das gefällte und beim Auswaschen mit Wasser sich lösende

Chlorblei oder Metazinnchlorid im Filtrate mit einer zur Wiederausfällung genügenden Menge Salzsäure zusammentrifft. Gleichgültig ob eine Trübung oder ein Niederschlag entsteht oder nicht, das weitere Verfahren wird dadurch nicht verändert; denn diese fein zertheilten Niederschläge werden durch Schwefelwasserstoff ebenso leicht in Schwefelverbindungen umgewandelt, als wenn die Metalle in Lösung sind.

Wären dem mit überschüssiger Salzsäure behandelten und mit kaltem Wasser ausgewaschenen Niederschlag noch Benzoësäure oder Salicylsäure beigemengt, so würden sich diese bei dem nun folgenden Behandeln mit heissem Wasser zwar mit dem Chlorblei lösen, aber die Auffindung des Bleies in dieser Lösung nicht stören.

Setzt man Salzsäure zu einer alkalischen Lösung, so ist dabei zu berücksichtigen, dass man so lange zutröpfle, bis die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Es wird durch die Säure der die alkalische Reaction bedingende Körper gebunden, und die etwa in ihm aufgelösten oder mit ihm vereinigten Substanzen scheiden sich aus. War das Alkali frei vorhanden, so kann also hier z. B. Zinkoxyd, Thonerde etc. gefällt werden. Diese lösen sich aber im Ueberschuss der Salzsäure wieder auf. Chlorsilber oder Kieselsäurehydrat hingegen würden sich nicht, Chlorblei nur schwierig lösen. War die alkalische Reaction durch ein metallisches Sulfosalz bedingt, so wird durch Zusatz der Salzsäure die Sulfosäure ausgeschieden, z. B. Schwefelantimon, während die Sulfobase, z. B. Schwefelnatrium, mit den Bestandtheilen der Chlorwasserstoffsäure Chlornatrium und Schwefelwasserstoff bildet, — rührt sie von einem kohlensauren Alkali, einem Cyan- oder Schwefelalkali-Metall her, so entweicht Kohlensäure, Blausäure oder Schwefelwasserstoff. Alle diese Erscheinungen sind gehörig zu beachten, da sie nicht allein die Anwesenheit der betreffenden Substanzen zu erkennen geben, sondern auch ganze Reihen von Körpern von der Untersuchung ausschliessen.

In Lösungen, welche Thalliumoxydul, Alkalisalze der Antimonsäure, der Tantalsäure, Niobsäure, Molybdänsäure oder Wolframsäure*) enthalten, entstehen durch Salzsäure ebenfalls Niederschläge. Die von Antimonsäure, Tantalsäure und Molybdänsäure herrührenden lösen sich (die Tantalsäure zur opalisirenden Flüssigkeit), — Thalliumchlorür, Niobsäure und Wolframsäure dagegen lösen sich nicht oder nur wenig im Ueberschuss der Salzsäure. Letztere bleiben daher eventuell bei dem Niederschlage zurück, der auch Chlorsilber, Quecksilberchlorür, Chlorblei und Kieselsäure enthalten kann. — Eine nach einiger Zeit eintretende Ausscheidung von Schwefel nach Zusatz von Salzsäure würde, wenn sich gleichzeitig Geruch nach schwefliger Säure einstellt, auf unterschwefligsaure Salze deuten. — Hat man Grund, in dem durch Salzsäure entstandenen Niederschlage auf die seltener vorkommenden Elemente Rücksicht zu nehmen, so prüft man die beim Kochen mit Wasser und Auswaschen mit siedendem Wasser ablaufende

*) Aus den Lösungen metawolframsaurer Salze fällt Salzsäure erst bei andauerndem Kochen das Hydrat der gewöhnlichen Wolframsäure.

Flüssigkeit mittelst Jodkaliums auf **Thallium** (Bestätigung durch Spectralanalyse). Behandelt man nach Erschöpfung des Niederschlages durch Wasser mit Ammon, so wird das Chlorsilber, ganz oder wenigstens zum Theil, und etwa anwesende Wolframsäure gelöst. Aus der Lösung fällt dann Schwefelammonium Schwefelsilber und aus dem Filtrate verdünnte Salzsäure Schwefelwolfram. Quecksilberchlorür wird bei der Behandlung mit Ammon in Quecksilberamidür-Quecksilberchlorür umgewandelt, mit welchem Chlorsilber zurückbleiben kann (J. Barnes). Erwärmt man den Rückstand mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, so bleibt mit einem etwaigen Chlorsilberreste möglichenfalls Niobsäure unter Umständen neben Kieselsäure zurück. Nach dem Erhitzen mit Salzsäure lässt sich die Niobsäure durch Behandeln mit Wasser lösen.

Zu §§. 190 und 191.

Um Analysen in möglichst kurzer Zeit zu machen, muss man sich daran gewöhnen, Mancherlei gleichzeitig zu thun, und nicht z. B. nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff die Hände in den Schooss legen, bis der entstandene Niederschlag völlig ausgewaschen ist. Die erst abgelaufenen Mengen genügen ja schon, um zu prüfen, ob auch ein durch Schwefelammonium fällbarer Körper zugegen sei, oder, wenn dieses nicht der Fall ist, ob durch kohlensaures Ammon ein Niederschlag entsteht. Je nach den erhaltenen Resultaten wird man sodann, während man den durch Schwefelwasserstoff entstandenen Niederschlag auswäscht, die davon abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelammonium oder kohlensaurem Ammon fällen; — während man alsdann den ersten Niederschlag mit Schwefelammonium digerirt, wird der zweite ausgewaschen u. s. w. — Wenn man sich auf diese Art gewöhnt hat, seine Zeit einzutheilen, kann man, ohne im Geringsten flüchtig zu arbeiten, in einer Stunde mehr zu Stande bringen, als im anderen Falle in zwei.

In den Fällen, in welchen man nur mit Metalloxyden aus der sechsten Gruppe, z. B. mit Antimonoxyd, und mit solchen aus der vierten oder fünften Gruppe, z. B. mit Eisen oder Wismuth, zu thun hat, kann man zur Trennung derselben die Fällung mit Schwefelwasserstoff aus angesäuerter Lösung ganz ersparen und zu der neutral gemachten Lösung gleich von Anfang Schwefelammonium im Ueberschuss setzen. Man erhält alsdann das Schwefeleisen etc. im Niederschlage, das Antimon etc. in einer Lösung, aus welcher es durch Zusatz einer Säure sogleich als Schwefelantimon gefällt wird. Man hat dabei den Vortheil, dass die Flüssigkeit weniger verdünnt wird, als bei der Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser, und dass die Operation schneller und bequemer auszuführen ist, als wenn man Schwefelwasserstoffgas einleitet. — Ferner mag hier nochmals darauf aufmerksam gemacht werden, wie ausserordentlich oft sich Anfänger durch Anwendung von verdorbenem oder zu schwachem Schwefelwasserstoffwasser, durch Hinzufügen einer zur Fällung unzureichenden Menge desselben oder

durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine zu concentrirte, einen grossen Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure enthaltende Lösung ihre Arbeit erschweren. Man denke sich z. B. in einer sehr sauren Lösung Wismuth und Eisen neben einander. Leitet man Schwefelwasserstoffgas ein oder setzt man ein paar Tropfen Schwefelwasserstoffwasser zu, so entsteht kein Niederschlag; die Gegenwart des grossen Ueberschusses von concentrirter Säure macht sein Entstehen unmöglich. Schliesst man nun, es sei kein durch Schwefelwasserstoff fällbares Metall zugegen, und geht zu der Fällung mit Schwefelammonium über, so bekommt man das Schwefelwismuth bei dem Schwefeleisen. Behandelt man diesen Niederschlag mit verdünnter Salzsäure, so bleibt ein schwarzer Rückstand; nichts liegt also näher, als auf Kobalt und Nickel zu schliessen. — Sobald man sich aber einmal auf diese Art vom rechten Wege entfernt hat, ist es für den Anfänger ausserordentlich schwierig, ja fast unmöglich, sich wieder zurecht zu finden. — Es ist kaum eine andere Klippe im ganzen Gange der Analyse, an welcher häufiger gescheitert wird, namentlich auch bei Anwendung von gasförmigem Schwefelwasserstoff, wobei so häufig unbeachtet bleibt, dass der Niederschlag in sehr sauren Lösungen nicht entstehen kann, wenn man nicht mit Wasser verdünnt. — Auch Arsensäure kann gar leicht übersehen werden, wenn man es unterlässt, die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs durch geeignetes Erwärmen hinlänglich zu unterstützen. Vermieden werden die angedeuteten Uebelstände, wenn man von der vom Schwefelwasserstoffniederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, bevor man zu deren Prüfung mit Ammon und Schwefelammonium übergeht, eine Probe nimmt, diese mit etwa dem vierfachen Volumen guten Schwefelwasserstoffwassers versetzt und beobachtet, ob hierdurch weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein weiterer Niederschlag entsteht.

Ebenso wie nun das Behandeln einer zu concentrirten, an Salzsäure zu reichen Lösung mit Schwefelwasserstoff, namentlich mit gasförmigem, die richtige Ausführung der Analysen stört, so können auf der anderen Seite auch durch Zusatz einer zu geringen Menge Salzsäure Nachtheile entstehen, weil alsdann, namentlich bei Anwesenheit gewisser Salze, z. B. essigsaurer Alkalien, auch Schwefelmetalle der vierten Gruppe, insbesondere Schwefelzink, in den Niederschlag gelangen können, welcher die Schwefelmetalle der fünften und sechsten Gruppe enthält. Zuweilen lässt sich dies aber auch durch vermehrten Zusatz von Salzsäure nicht verhindern, und es muss daher im Gange der Analyse bei Untersuchung der Schwefelmetalle der fünften Gruppe darauf Rücksicht genommen werden, dass sich hier möglichenfalls auch Metalle der vierten Gruppe, insbesondere Zink, finden können.

Das mangelhafte Auswaschen des durch Schwefelwasserstoff aus durch Salzsäure angesäuerter Lösung erhaltenen Niederschlages gibt ebenfalls oft Veranlassung zu Irrungen und zu ganz unnöthiger Ver-

zögerung der Analyse. — Irrungen können entstehen, weil Schwefelquecksilber nur dann in erhitzter Salpetersäure unlöslich ist, wenn ihm keine Salzsäure mehr anhaftet, und unnöthige Weitläufigkeiten treten ein, wenn man den mangelhaft ausgewaschenen Niederschlag mit Schwefelammonium prüft, ob er darin ganz, gar nicht oder theilweise löslich ist. Man erkennt, dass man diese wichtige Entscheidung dann nicht zu treffen vermag, wenn dem Niederschlage noch Eisen-, Nickel- etc. Lösung anhaftet.

Nicht selten erhält man bei Behandlung der sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff, oder auch bei Zersetzung des zum Ausziehen etwa vorhandener Schwefelmetalle der sechsten Gruppe verwandten Schwefelammoniums durch Salzsäure, Niederschläge, die fast das Ansehen reinen Schwefels haben, bei denen man somit in Zweifel bleibt, ob sie überhaupt auf Metalle zu prüfen sind. In solchen Fällen kann man den Niederschlag zunächst mit Wasser auswaschen, trocknen und endlich zur Entfernung des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff behandeln, um so zu untersuchen, ob überhaupt dem Schwefel eine geringe Menge eines Schwefelmetalles beigemengt ist oder nicht. — Häufig aber — namentlich bei an Schwefel sehr reichen Niederschlägen — empfiehlt es sich noch mehr, den ausgewaschenen, noch feuchten Niederschlag mit einer Auflösung von Brom in Salzsäure oder mit Salzsäure unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali zu behandeln, zu verdünnen, zu filtriren und, nach Verjagung des freien Broms oder Chlors durch Erwärmen, die Flüssigkeit neuerdings mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, um zu erkennen, ob Metalle der fünften oder sechsten Gruppe zugegen sind.

Von den selteneren Elementen gehen in den in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlag folgende als Schwefelverbindungen über:

Palladium, Rhodium, Osmium, Ruthenium, Iridium *), Molybdän, Tellur, Selen und möglichenfalls Thallium **), —

Schwefelabscheidung durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs aber bewirken von den seltener vorkommenden Verbindungen namentlich folgende:

Die über dem Oxydul oder Chlorür stehenden Sauerstoff- und Chlorverbindungen des Mangans und Kobalts, Vanadsäure (unter Blaufärbung der

---

*) Die Platinerzmetalle werden durch Schwefelwasserstoff schwer ausgefällt. Man muss andauernd und unter Erwärmen Gas einleiten, wenn der Zweck erreicht werden soll.

**) Wolfram und Vanad finden sich in dem Niederschlage nicht, wenn er durch Fällung einer sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff erhalten worden ist; sie könnten nur dann hier vorhanden sein, wenn die Flüssigkeit erst mit Schwefelammonium, dann mit Säure im Ueberschuss versetzt worden wäre, in welchem Falle dann aber auch die Schwefelmetalle des Nickels und Kobalts sich bei denen der fünften und sechsten Gruppe befinden würden. — Thallium, welches unter gewöhnlichen Umständen aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt wird, kann in Verbindung mit Schwefelarsen niederfallen.

Flüssigkeit), salpetrige Säure, schweflige und unterschweflige Säure, unterchlorige und chlorige Säure, Bromsäure und Jodsäure.

Beim Behandeln des Niederschlages mit Schwefelammonium (Schwefelnatrium) lösen sich (mit Schwefelarsen, Schwefelantimon etc.) die Schwefelverbindungen des Iridiums, Molybdäns, Tellurs und Selens, während (mit dem Schwefelblei, Schwefelwismuth etc.) ungelöst bleiben die Schwefelverbindungen des Palladiums, Rhodiums, Osmiums und Rutheniums, sowie des möglichenfalls hier anwesenden Thalliums.

Zu §. 192.

Im §. 192 werden zwei Methoden zur Trennung der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe beschrieben, eine, welche angewandt werden soll, wenn man Ursache hat von der Anwesenheit des Goldes und Platins abzusehen, und eine zweite, bei der auch auf Gold und Platin Rücksicht genommen wird. Die letztere, wobei die Schwefelmetalle zunächst mit einem Gemenge von Chlorammonium und salpetersaurem Ammon erhitzt werden, ist auch dann anzuwenden, wenn Iridium zugegen sein kann. Es bleibt dies mit dem Golde und Platin zurück, während alle anderen Elemente sich in dem entstehenden Sublimate finden und aus dessen Lösung durch Schwefelwasserstoff wieder gefällt werden.

Schmelzt man die so erhaltenen Schwefelverbindungen der übrigen Elemente der sechsten Gruppe, also die des Zinns, Antimons, Arsens, Tellurs, Selens und Molybdäns, so wie es in §. 192 vorgeschrieben, mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron und behandelt die Schmelze mit kaltem Wasser, so gehen mit der Arsensäure in Lösung über Tellursäure, Selensäure und Molybdänsäure, während Zinnoxyd und antimonsaures Natron zurückbleiben.

Auf welche Art die selteneren Elemente in der Lösung und das Iridium in dem Sublimations-Rückstande entdeckt werden können, ergibt sich aus §. 135.

Zu §. 193.

Die Trennung der Schwefelmetalle der fünften von der sechsten Gruppe durch Schwefelammonium oder Schwefelnatrium, namentlich bei nur einmaliger Behandlung, ist nicht immer eine vollständige, daher können sich bei den Schwefelmetallen der fünften Gruppe unter Umständen Reste der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe finden; namentlich bleiben bei jenen leicht Reste von Schwefelplatin und Schwefelgold zurück, weshalb im §. 193 auch auf diese Rücksicht genommen werden musste. — Da die Auflösung des salpetersauren Platinoxyds (welche man erhält, wenn das Schwefelplatin in der Kälte gefällt war) braun ist, so lässt sich die Anwesenheit des Platins bei den Basen der fünften Gruppe zuweilen schon daran erkennen, dass die beim Erhitzen der Schwefelmetalle mit Salpetersäure entstehende

Lösung braune Färbung zeigt. Dampft man eine solche braune Lösung ein, glüht und erhitzt mit Salpetersäure, so bleibt das Platin metallisch zurück, während sich die anderen Oxyde lösen.

Ausser der im Gange der Analyse angegebenen Methode zur Trennung des Bleies, Wismuths, Kupfers und Cadmiums führt auch folgende mit grosser Sicherheit zum Ziele. — Man setzt zu der salpetersauren Lösung kohlensaures Natron, so lange noch ein Niederschlag entsteht, alsdann fügt man Cyankaliumlösung im Ueberschuss hinzu und erwärmt. Blei und Wismuth werden hierdurch als kohlensaure Salze abgeschieden, Kupfer und Cadmium bekommt man als Cyankupfer-Cyankalium und Cyancadmium-Cyankalium in Lösung. Die ersteren können durch Schwefelsäure leicht getrennt werden, die letzteren scheidet man, indem man der Lösung ihrer Cyanverbindungen in Cyankalium Schwefelwasserstoff im Ueberschuss zusetzt, erwärmt und zur Wiederlösung etwa mit niedergefallenen Schwefelkupfers nochmals etwas Cyankalium hinzufügt. Ein darin unlöslicher gelber Niederschlag von Schwefelcadmium lässt Cadmium erkennen. Zum Filtrat fügt man Salzsäure, ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer zeigt Kupfer an. Da beim Zusatz der Salzsäure Blausäure frei wird, muss die Operation unter einem Dunstabzuge vorgenommen werden.

Hat man Grund, in dem Niederschlage, welcher die Schwefelverbindungen der fünften Gruppe enthält, die Schwefelmetalle des Palladiums, Rhodiums, Osmiums, Rutheniums oder Thalliums neben Schwefelkupfer, Schwefelwismuth etc. zu vermuthen, so kann man, nachdem man eine kleine Probe spectralanalytisch auf Thallium geprüft hat, mit der Hauptmasse des Niederschlages also verfahren:

Man schmelzt ihn mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali, erhitzt, zuletzt zum Glühen, und behandelt die erkaltete Schmelze mit Wasser. Die Lösung enthält überosmiumsaures und ruthensaures Kali und ist durch letzteres tief gelb gefärbt. Neutralisirt man sie vorsichtig mit Salpetersäure, so scheidet sich schwarzes Ruthensesquioxydhydrat aus, setzt man zum Filtrat mehr Salpetersäure und destillirt, so geht Ueberosmiumsäure über. Der beim Behandeln der Schmelze mit Wasser gebliebene Rückstand, in Wasserstoff gelinde geglüht (wobei etwa anwesendes Cadmium entweichen könnte) und mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig behandelt, lässt Rhodium und Palladium zurück, während sich Kupfer, Blei etc. lösen. Durch Königswasser lässt sich alsdann das Palladium lösen, während das Rhodium zurückbleibt. In Betreff weiterer Prüfung der so geschiedenen Metalle verweise ich auf §. 124. — Auf Quecksilber ist, wenn man obiges Verfahren einschlägt, eine besondere Portion des Schwefelmetallniederschlages zu prüfen.

Zu §. 194.

Denkt man sich in der Flüssigkeit, welche von dem in der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag abfiltrirt ist, alle noch nicht gefällten Elemente, so müssen, wenn man die Flüssigkeit nach Zusatz von Salmiak mit Ammon neutralisirt und Schwefelammonium im Ueberschuss zusetzt, folgende Metalle in den Niederschlag übergehen:

a. Als Schwefelverbindungen: Kobalt, Nickel, Mangan, Eisen, Zink, Uran, Thallium, Indium, Gallium;

b. als Sauerstoffverbindungen: Aluminium, Beryllium, Thorium, Zirkonium, Yttrium, Cer, Lanthan, Didym, Chrom, Titan, Tantal, Niob *).

Denkt man sich nun in dem Niederschlage alle diese Elemente und versucht, gestützt auf das verschiedene Verhalten derselben zu Fällungsmitteln, einen Gang zur Scheidung derselben zu ermitteln, so findet man sofort, dass diese Aufgabe eine ausserordentlich schwierige ist, zumal sich manche der Metalloxyde, wenn sie neben einander in Lösung sind, zu Fällungsmitteln anders verhalten, als wenn sie sich allein in Lösung befinden. Da nun der Fall, dass alle Glieder der dritten und vierten Gruppe in dem durch Ammon und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage enthalten sind, in Wirklichkeit nie vorkommen wird, so verzichte ich auf die Darlegung eines alle diese Elemente umfassenden Ganges und beschränke mich auf die Angabe der wichtigsten Trennungsmethoden, welche gestatten, kleinere oder grössere Gruppen der genannten Elemente von den übrigen zu scheiden und sie so weiterer Untersuchung zugänglich zu machen.

1. Zur Abscheidung der Tantal-, Niob- und Titansäure kann folgendes Verfahren dienen: Man röstet den durch Ammon und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag, schmelzt den Rückstand andauernd mit *saurem schwefelsaurem Kali*, weicht die erkaltete Schmelze mit kaltem Wasser auf, digerirt längere Zeit damit, ohne zu erwärmen, und filtrirt die Lösung von dem Rückstande ab. Der Rückstand enthält die Säuren des Tantals und Niobs, vielleicht auch Kieselsäure und etwa ungelöst gebliebenes Eisen- und Chromoxyd. Schmelzt man ihn mit *Natronhydrat* und etwas *chlorsaurem Kali*, so erhält man eine Masse, welche mit verdünnter Natronlauge aufgeweicht, chromsaures und kieselsaures Natron in Lösung übergehen lässt, während tantalsaures und niobsaures Natron (weil in Natronlauge unlöslich) mit etwa hier vorhandenem Eisenoxyd zurückbleiben. Die Trennung der Niob- und Tantalsäure bewirkt man am besten durch Ueberführung der Metalle in Kaliumfluoride (S. 144). In Betreff weiterer Prüfung vergl. §. 104, 9 u. 10.

Die saure Lösung, welche die Titansäure, oder wenigstens deren grössten Theil, neben den Basen der dritten und vierten Gruppe enthält, behandelt man mit Schwefelwasserstoff, um etwa vorhandenes Eisenoxyd zu reduciren, verdünnt stark und erhitzt, während man Kohlensäure einleitet, andauernd zum Kochen. Die in der Lösung vorhandene Titansäure scheidet sich hierbei als weisser Niederschlag aus, der möglichenfalls auch Zirkonerde enthalten kann.

2. Fällt man das nach Abscheidung der Tantal-, Niob- und Titansäure erhaltene Filtrat oder eine von diesen Säuren freie Lösung, nachdem man etwa vorhandenes Eisenoxydul durch Kochen mit Salpetersäure oxydirt hat, unter Zusatz von Salmiak mit *Ammon*, löst den etwas ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt nochmals mit Ammon, so erhält man Zink, Mangan, Nickel, Kobalt und Gallium fast vollständig in Lösung, während die Erden mit Eisenoxyd, Indiumoxyd, Uranoxyd und Chromoxyd zurückbleiben.

3. Gallium kann von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt dadurch geschieden werden, dass man die salzsaure Lösung der Metalle mit *kohlen-*

*) Von der Niobsäure können hier nur die Antheile zugegen sein, die bei der anfänglichen Ausfällung durch Salzsäure und beim Auswaschen des entstandenen Niederschlages sich wieder lösten.

saurem Baryt in der Kälte digerirt. Hierdurch fällt das Galliumoxyd nieder, während die anderen Metalle in Lösung bleiben.

4. Zur Trennung der Thon- und Beryllerde sowie des Chromoxyds von Eisenoxyd, Indiumoxyd und Uranoxyd, sowie dem Reste der Basen der dritten Gruppe behandelt man die salzsaure Lösung derselben in der Kälte mit *concentrirter Kalilauge*. Hierdurch erhält man Thon- und Beryllerde, vielleicht auch Chromoxyd, in Lösung, während die anderen Erden mit dem Eisenoxyd, Indiumoxyd, Uranoxyd, vielleicht auch Chromoxyd, gefällt werden. Verdünnt man die alkalische Flüssigkeit, filtrirt und kocht andauernd, so bleibt Thonerde (die dann durch Salmiak gefällt werden kann) gelöst, während das hier etwa vorhandene Chromoxyd und Beryllerde niederfallen. Durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali lassen sich dann die letzteren in derselben Art trennen, wie man Thonerde und Chromoxyd zu trennen pflegt (§. 103).

5. Zur Trennung des Eisenoxyds und etwaiger Reste von Thonerde, welche unter Umständen, z. B. wenn Yttererde und Ceroxyd zugegen sind, durch Kalilauge nicht vollständig gelöst wird, von Cer-, Lanthan- und Didymoxyd, Thor-, Zirkon- und Yttererde, sowie Uranoxyd eignet sich nach K. F. Föhr*) namentlich folgende Methode: Man digerirt den in 4. erhaltenen, in Kalilauge nicht löslichen Niederschlag noch feucht ohne Erwärmen mit einer im Ueberschusse zugesetzten concentrirten Lösung von *kohlensaurem Ammon* etwa 12 Stunden lang, giesst dann die Lösung durch ein Filter ab und digerirt den Niederschlag nochmals mit kohlensaurem Ammon. Es bleiben alsdann Eisenoxydhydrat und etwaige Reste von Thonerdehydrat ungelöst, während sich Uranoxyd, Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd, Thor-, Zirkon- und Yttererde lösen. Durch Erhitzen der Lösung zum Kochen fällt man aus derselben Thor-, Zirkon- und Yttererde, welche durch *schwefelsaures Kali* getrennt werden (siehe 7.), und schlägt dann durch eine concentrirte Lösung von *Oxalsäure* Ceroxyd, Lanthan- und Didymoxyd nieder. In Lösung hat man jetzt noch das Uranoxyd. Es lässt sich daraus durch *Kalilauge* fällen. (Bei der Trennung des Ceroxyds etc. vom Uranoxyd darf die Lösung nicht lange stehen, weil sonst oxalsaures Uranoxyd mit niederfällt.)

6. Die weitere Trennung der in dem in 2. erhaltenen Ammonniederschlag enthaltenen Basen, also namentlich die des Eisenoxyds, der Thonerde, Beryllerde, des Chrom- und Uranoxyds, des Cer-, Lanthan- und Didymoxyds, der Thor-, Ytter- und Zirkonerde gelingt nach K. F. Föhr*) auch sehr gut durch Behandlung des ausgewaschenen, feuchten Niederschlages mit einer concentrirten Lösung von *Oxalsäure*, wobei Eisenoxyd, Thonerde, Beryllerde, Chromoxyd und Uranoxyd sich lösen, während die Oxalate der übrigen Basen ungelöst bleiben.

7. Zirkon- und Thorerde (und ebenso auch die Ceritbasen) lassen sich von Yttererde (und ebenso auch von Beryll- und Thonerde) durch *schwefelsaures Kali* scheiden. Man versetzt die neutrale oder kaum saure Lösung mit neutralem schwefelsaurem Kali in Krystallen, kocht, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt und wäscht den entstandenen Niederschlag der schwefelsauren Kalidoppelsalze der Zirkon- und Thorerde (wie die der Ceritbasen) mit einer Lösung von schwefelsaurem Kali aus. Aus der Lösung

*) Briefliche Mittheilung vom 2. September 1881, zum Theil auf Grund der Vorr Will's Tafeln zur qualitativen Analyse.

fällt Ammon Yttererde (Beryll- und Thonerde), welche letzteren man von der Yttererde durch Oxalsäure trennen kann (vergl. 6.). Kocht man den Niederschlag der schwefelsauren Kalidoppelsalze mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure wiederholt aus, so bleibt das schwefelsaure Zirkonerdekali ungelöst, während Thorerde (und die Ceritbasen) in Lösung übergehen und daraus durch Ammon gefällt werden können.

8. Zur Trennung des Indiums von Zink und Eisen bedient man sich am besten des kohlensauren Baryts. Man erhitzt die salzsaure Lösung zunächst mit schwefliger Säure, um das Eisenchlorid in Chlorür zu verwandeln, und lässt nach dem Erkalten frisch gefällten *kohlensauren Baryt* bei Luftabschluss einwirken. Ist viel Eisen zugegen, muss die Operation wiederholt werden. Der das Indiumoxyd enthaltende Niederschlag wird dann in Salzsäure gelöst und der Baryt mit Schwefelsäure ausgefällt. Aus dem Filtrate fällt dann Ammon Indiumoxydhydrat.

9. Zur Nachweisung des Thalliums in dem durch Ammon und Schwefelammonium erhaltenen Niederschlage löst man einen Theil desselben in kochender verdünnter Salzsäure, behandelt die Lösung mit schwefliger Säure, bis vorhandenes Eisenoxyd reducirt ist, stumpft die freie Säure fast vollständig mit Ammon ab und prüft mit Jodkalium. Ein etwa entstehender Niederschlag ist jedenfalls spectralanalytisch näher zu prüfen.

Zu §§. 195 bis 198.

Die Flüssigkeit, welche von dem durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirt worden ist, kann nicht nur die alkalischen Erden und Alkalien, sondern auch noch etwas Nickel, ferner Vanad- und den Theil der Wolframsäure enthalten, welcher anfänglich durch Salzsäure nicht ausgefällt worden ist. Die drei letzteren sind als im Schwefelammonium-Ueberschuss gelöste Schwefelmetalle vorhanden und fallen als solche nieder, wenn man die Flüssigkeit mit Salzsäure eben ansäuert. Filtrirt man den Niederschlag ab, wäscht ihn aus, trocknet, schmelzt mit kohlensaurem Natron und Salpeter und behandelt die Schmelze mit Wasser, so bleibt das Nickeloxydul zurück, während sich vanadsaures und wolframsaures Kali lösen. Aus dieser Lösung kann die Vanadsäure durch festes Chlorammonium, die Wolframsäure durch Abdampfen mit Salzsäure und Behandeln des Rückstandes mit Wasser abgeschieden und beide dann näher untersucht werden (§. 113, e. und §. 135, c).

Was in Betreff der Auffindung des Lithiums, Cäsiums und Rubidiums hier erwähnt werden könnte, findet sich bereits S. 115 und 116 und bei der Analyse der Mineralwasser (259) und (260).

Zu §. 201 und §. 203.

In §. 201 und §. 203 ist, um den Gang nicht zu compliciren zu machen, der Fall nicht berücksichtigt, dass neben grösseren Mengen von Fluorcalcium oder eines anderen Fluormetalls kleinere Mengen von Kieselsäure nachgewiesen werden sollen. Kommt dieser Fall vor, wie dies bei der Analyse von Fluormineralien nicht selten der Fall ist, so würde man, nach dem §. 201, 2. (194) oder §. 203, 4. (208) angegebenen Verfahren operirend, die Kieselsäure ganz übersehen können,

weil sich das Silicium derselben beim Abdampfen der alkalischen Lösung der Schmelze mit Salzsäure vollständig als Fluorsilicium verflüchtigen kann. Man muss daher bei Analyse von Fluor enthaltenden Substanzen zur Abscheidung der Kieselsäure die alkalische Lösung der nach (194) oder (208) bereiteten Schmelze mit kohlensaurem Ammon unter Ersatz des verdunstenden kohlensauren Ammons erhitzen, filtriren, das Filtrat zur Ausfällung eines Kieselsäurerestes mit einer Auflösung von Zinkoxyd in Ammonflüssigkeit versetzen, verdampfen, bis alles Ammoniak entwichen ist und filtriren. Aus dem durch kohlensaures Ammon entstandenen Niederschlage scheidet man dann die Kieselsäure durch Abdampfen mit Salzsäure, aus dem durch Zinkoxydammon erhaltenen besser durch Abdampfen mit Salpetersäure ab.

Zieht man in §. 203 die seltener vorkommenden Elemente mit in Betracht, so erweitert sich der Kreis der Stoffe bedeutend, welche beim Behandeln einer zu untersuchenden Substanz mit Wasser, Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser unlöslich zurückbleiben können. Es sind namentlich noch die folgenden, welche theils überhaupt, theils im geglühten Zustande oder in gewissen Verbindungen sich als unlöslich oder langsam und schwer löslich in Säuren erweisen:

Beryll-, Thor- und Zirkonerde, Ceroxyd, Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium.

Ist man nun im Gange der Analyse bei (208) angelangt, so schmelze man die silber-, blei- und schwefelfreie Substanz mit kohlensaurem Natron unter Zusatz von etwas Salpeter, ziehe wiederholt mit heissem Wasser aus, schmelze den etwa ungelöst gebliebenen Rückstand in einem Silbertiegel mit Kalihydrat und Salpeter andauernd und behandele neuerdings wiederholt mit Wasser. Die alkalischen Lösungen, welche man getrennt untersuchen oder auch vereinigen kann, können enthalten Beryllerde, einen Theil der Titansäure, Tantalsäure, Niobsäure, Molybdän- und Wolframsäure, Ueberosmiumsäure, Ruthensäure und einen Theil vorhandenen Iridiums.

Schmelzt man den bei den vorigen Operationen ungelöst gebliebenen Rückstand mit saurem schwefelsaurem Kali, so können sich beim Behandeln der Schmelze mit Wasser Thor- und Zirkonerde, Ceroxyd, der Rest der Titansäure und das Rhodium lösen.

Bliebe nochmals ein Rückstand, so könnte derselbe von, der Aufschliessung entgangenen, Platinerzmetallen herrühren und würde am besten mit Chlornatrium gemengt und im Chlorstrome geglüht.

Was die Trennung und Unterscheidung der einzelnen in die verschiedenen Lösungen übergeführten Elemente betrifft, so ist darüber das Erforderliche in den Zusätzen zu den §§. 189 bis 198, sowie im dritten Abschnitte der ersten Abtheilung mitgetheilt worden.

Zu §. 204.

Die Analyse der Cyanverbindungen ist in gewissen Fällen nicht ganz leicht, besonders ist es zuweilen schwierig, nur erst zu finden, dass man überhaupt mit einer solchen zu thun hat. Beachtet man jedoch

die Erscheinungen beim Glühen der Substanz (8), sowie, ob sich beim Kochen mit Salzsäure ein Geruch nach Blausäure entwickelt (33) und (37), so wird man über die Anwesenheit einer Cyanverbindung im Allgemeinen in der Regel nicht lange im Zweifel sein.

Man hat nun vor Allem ins Auge zu fassen, dass die in der Pharmacie u. s. w. vorkommenden in Wasser unlöslichen Cyanverbindungen zwei ganz verschiedenen Classen angehören. Es sind nämlich entweder einfache Cyanverbindungen, oder es sind Verbindungen von Metallen mit Ferrocyan oder einem anderen von diesen zusammengesetzten Radicalen.

Die einfachen Cyanverbindungen werden alle durch Kochen mit concentrirter Salzsäure in Chlormetalle und Cyanwasserstoffsäure zerlegt. Ihre Analyse ist daher niemals schwierig. Die Ferrocyanverbindungen etc. jedoch, auf welche sich der in §. 204 angegebene Gang auch eigentlich allein bezieht, erleiden durch Säuren so verwickelte Zersetzungen, dass ihre Analyse auf diese Art nicht leicht gelingt. — Weit einfacher gestaltet sich stets ihre Zersetzung durch Kali- oder Natronhydrat. Die ätzenden Alkalien scheiden nämlich das mit dem Ferrocyan oder überhaupt mit dem zusammengesetzten Radical verbundene Metall als Oxyd ab, indem sie an dasselbe ihren Sauerstoff abgeben und als Metalle mit den Radicalen zu löslichen Ferrocyan-, Kobaltidcyan etc. -Alkalimetallen in Verbindung treten. — Im Ueberschuss der Kali- oder Natronlauge sind nun aber mehrere Oxyde löslich, als Bleioxyd, Zinkoxyd etc. Kocht man daher z. B. das Ferrocyanzinkkalium mit Kalilauge, so löst es sich gänzlich auf; wir können annehmen, dass in der Lösung Ferrocyankalium und Zinkoxyd in Kalihydrat gelöst vorhanden sind. Fügten wir zu dieser Lösung eine Säure, so bekämen wir, wie natürlich, unseren ursprünglichen Niederschlag von Ferrocyanzinkkalium wieder und hätten somit durch die Operation nichts erreicht. Wir leiten also, um diesem Uebel vorzubeugen, in die alkalische Lösung Schwefelwasserstoff (aber nicht bis die Lösung danach riecht, sondern nur bis zur vollständigen Ausfällung der vorhandenen fällbaren Schwermetalle). Durch den Schwefelwasserstoff werden die schweren Metalle, welche sich als Oxyde in Kali- oder Natronlauge gelöst befinden, in Schwefelmetalle verwandelt. Die in ätzenden Alkalien unlöslichen, als Schwefelblei, Schwefelzink etc., scheiden sich aus, die in Schwefelkalium oder Schwefelnatrium löslichen, somit die Schwefelmetalle der sechsten Gruppe und ausserdem hier etwa vorhandenes Quecksilbersulfid, bleiben gelöst. Um auch ihre Anwesenheit nicht zu übersehen, säuert man daher das Filtrat an und leitet nöthigenfalls noch Schwefelwasserstoff ein.

In der von den Oxyden und Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit hat man jetzt noch die Metalle, welche mit Cyan zusammengesetzte Radicale bilden, ausserdem kann Thonerde zugegen sein, denn diese muss sich bei der anfänglichen Behandlung mit Aetzlauge als Thon-

[illegible]

[illegible] werden. Ent- [illegible] Säuren zu [illegible] Teile zu [illegible], [illegible] diejenigen [illegible] bilden. [illegible] concentrirter [illegible] bleiben.

[illegible] Wasserverbindungen [illegible] zerstören, [illegible] zu einem [illegible] wenig Wasser [illegible] und so stark [illegible] worden ist. Die [illegible] in [illegible] Wasser ist.

[illegible] Wasser völlig [illegible] Alkalien prüfen [illegible] Metallen sehr [illegible] Alkalimetall [illegible] Auswaschen [illegible] in Wasser [illegible] Schwermetalle und Alkalimetalle in [illegible] Verbindung mit [illegible] enthalten.

[illegible] Zeitschrift für [illegible]

Anhang.

I.

erhalten der wichtigsten Alkaloide zu Reagentien und deren Ausmittelung in systematischem Gange.

§. 229.

Ungleich schwieriger als die Unterscheidung und Ausmittelung r meisten anorganischen Basen ist die Auffindung, mehr noch die ennung der Alkaloide durch Reagentien. Bei vielen sind die Verıdungen, in welchen sie von anderen geschieden werden können, :ht unlöslich genug, um scharfe Scheidungen zu bewirken, bei deren kennen wir die Reactionen nur in ihrer äusseren Erscheinung, er wir können sie noch nicht auf ihre Ursachen zurückführen, und fehlt uns daher oft an genauer Kenntniss aller Bedingungen, welche f das Eintreten der Reaction modificirend einwirken, und für manche kaloide fehlt es fast noch gänzlich an charakteristischen Reactionen. ılten diese Sätze schon für die reinen, so gelten sie doch noch in ıit höherem Grade für die nicht vollkommen reinen Alkaloide, wie ın solche oft erhält, wenn dieselben aus Speisen, Leichentheilen etc. geschieden worden sind.

Um aber jüngeren Chemikern und namentlich Pharmaceuten, für ılche der Gegenstand ein besonderes Interesse hat, Anleitung zu ben, sich auch in dieser Art von analytischen Versuchen zu üben, ge ich diesen Anhang zu, beschränke mich darin aber auf die wichtigın und am häufigsten gebrauchten Alkaloide. Ich verstehe darunter: cotin, Coniin, Morphin, Narcotin, Chinin, Cinchonin, Strychnin, Brucin, ıratrin und Atropin.

Hat man gelernt, diese zu erkennen und zu trennen, so wird man im gegebenen Falle den Kreis der Alkaloide leicht zu erweitern im Stande sein.

Den ganzen Anhang über die Alkaloide behandle ich in folgenden Abschnitten:

A. Allgemeine Reagentien auf Alkaloide.

B. Eigenschaften und Reactionen der einzelnen, nach analytischen Merkmalen gruppenweise geordneten Alkaloide.

C. Eigenschaften und Reactionen einzelner stickstofffreier Körper, welche namentlich in toxikologischer Beziehung den Alkaloiden nahe stehen oder zur Verfälschung von Alkaloiden dienen können, nämlich des Salicins, Digitalins und Pikrotoxins.

D. Systematischer Gang zur Auffindung der hier in Betracht gezogenen Alkaloide etc.

a. Wenn nur eines als vorhanden angenommen wird.

b. Wenn mehrere oder alle als vorhanden angenommen werden.

c. Wenn andere organische Substanzen zugegen sind.

A. Allgemeine Reagentien auf Alkaloide.

§. 230.

Unter allgemeinen Reagentien auf Alkaloide sind solche zu verstehen, die alle oder fast alle Alkaloide fällen. Sie sind daher sehr geeignet zu prüfen, ob in einer Flüssigkeit überhaupt ein Alkaloid in Lösung ist, können zur Abscheidung der Alkaloide aus ihren Lösungen dienen, gestatten aber eine Unterscheidung der einzelnen Alkaloide nicht oder nur in untergeordnetem Grade.

Zu solchen allgemeinen Reagentien sind zu rechnen:

Platinchlorid, — eine Auflösung von Jod in Jodkalium (Wagner*), — Kalium-Quecksilberjodid (v. Planta**), — Kalium-Cadmiumjodid (Marmé***), — Kalium-Wismuthjodid (Dragendorff****), — Phosphormolybdänsäure (de Vrij, Sonnenschein†), — Phosphorantimonsäure (Fr. Schulze††), — Phosphorwolframsäure (Scheibler†††), — Pikrinsäure (H. Hager††††).

---

*) Zeitschrift f. analyt. Chem. 4. 387.

**) Dessen „das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien“, Heidelberg 1846.

***) Zeitschrift f. analyt. Chem. 6. 123.

****) Ebendaselbst 5. 406.

Ann. d. Chem. u. Pharm. 104. 47.

Ebendaselbst 109. 179.

itschrift f. analyt. Chem. 12. 315.

arm. Centralhalle. 10. Jahrgang, S. 131.

Das Platinchlorid bildet mit den salzsauren Alkaloiden dem Ammonium-Platinchlorid analoge Verbindungen. Dieselben sind in Wasser theils schwer löslich, theils ziemlich leicht löslich. Am sichersten erhält man die Doppelsalze und am vollständigsten werden sie abgeschieden, wenn man die mit genügendem Platinchlorid versetzten Lösungen fast zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Weingeist behandelt. Die Verbindungen sind heller oder dunkler gelb, theils krystallinisch, theils flockig, meist in Salzsäure leichter als in Wasser löslich.

Eine Auflösung von Jod in Jodkaliumlösung (12,7 Grm. freies Jod im Liter enthaltend) fällt die Lösungen der Salze aller Alkaloide. Die Niederschläge sind braun, flockig. Ihre Bildung und Abscheidung wird durch Ansäuern der Lösungen mit Schwefelsäure befördert. Löst man den Niederschlag nach dem Auswaschen in wässeriger schwefliger Säure und verdampft die Lösung im Wasserbade, um den Ueberschuss der schwefligen Säure und die Jodwasserstoffsäure zu entfernen, so bleibt die Base in Verbindung mit Schwefelsäure zurück. Schied man den Niederschlag aus einer durch andere organische Substanzen stark verunreinigten Flüssigkeit ab, so löst man den zuerst erhaltenen in einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Natron, filtrirt, fällt das Filtrat neuerdings mit Jodlösung und verfährt erst mit dem so erhaltenen Niederschlage nach obiger Angabe *).

Kalium-Quecksilberjodid fällt die Lösungen der Salze sämmtlicher Alkaloide. Die Niederschläge sind weiss bis gelblichweiss, in Wasser und verdünnter Salzsäure nicht löslich.

Kalium-Cadmiumjodid **) fällt die mit Schwefelsäure angesäuerten Lösungen der Alkaloidsalze selbst bei starker Verdünnung. Die Niederschläge sind erst alle flockig, weiss — ein Theil derselben wird bald krystallinisch. Die Niederschläge sind unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol, weniger löslich in Wasser, leicht löslich in überschüssigem Fällungsmittel. Die Niederschläge haben Neigung, sich bei längerem Stehen zu zersetzen. Aus den unzersetzten Niederschlägen lassen sich die Alkaloide gewinnen, indem man jene mit kohlensaurem oder ätzendem Alkali und Wasser zusammenbringt und die Flüssigkeiten mit zur Aufnahme der Alkaloide geeigneten, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln (Benzol, Amylalkohol, Aether etc.) schüttelt.

---

*) Löst man den in einer Strychninsalzlösung durch Jod enthaltendes Jodkalium entstehenden braunrothen Niederschlag in schwefelsäurehaltigem Weingeist und lässt verdunsten, so erhält man säulenförmige, stark polarisirende Krystalle von schwefelsaurem Jodstrychnin, de Vrij und van der Burg (Jahresber. von Liebig und Kopp 1857, 602). In Betreff des schwefelsauren Jodchinins vergl. §. 235. 7.

**) Die Lösung desselben bereitet man durch Eintragen von Jodcadmium in eine concentrirte kochende Lösung von Jodkalium bis zur Sättigung und Zumischen eines gleichen Volumens kalt gesättigter Jodkaliumlösung. Die concentrirte Lösung ist haltbar, die verdünnte nicht.

Kalium-Wismuthjodidlösung*), tropfenweise zu mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösungen von Alkaloidsalzen gesetzt (10 CC. der Lösung des Alkaloidsalzes, fünf Tropfen concentrirter Schwefelsäure), erzeugt bei Nicotin, Coniin, Morphin, Narcotin, Chinin und Cinchonin, Strychnin, Brucin, Atropin und den meisten anderen Alkaloiden fast sogleich flockige, orangefarbene Niederschläge; Veratrinlösungen dagegen werden nur schwach getrübt. Die in den Salzen der erstgenannten Alkaloide entstehenden Niederschläge ballen sich beim Erhitzen etwas zusammen, bei länger fortgesetztem Kochen lösen sie sich, beim Erkalten der Lösung scheidet sich der grössere Theil der Verbindungen wieder ab. Keiner der Niederschläge ist krystallinisch. Die Abscheidung der Alkaloide aus den Niederschlägen lässt sich wie bei den durch Kalium-Cadmiumjodid entstandenen ausführen.

Phosphormolybdänsäurelösung**) wird durch die Lösungen aller Alkaloide gefällt, auch wenn deren Menge sehr gering ist. Die Niederschläge sind amorph, hellgelb, ockergelb oder bräunlichgelb, in Wasser, Alkohol, Aether und verdünnten Mineralsäuren, mit Ausnahme der Phosphorsäure, bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich oder sehr schwer löslich, am unlöslichsten in verdünnter Salpetersäure, namentlich wenn dieselbe etwas des Reagens beigemischt enthält; auch Essigsäure ist kalt fast ohne Einfluss, aber in der Hitze wirkt sie lösend. In ätzenden und in kohlensauren Alkalien lösen sich die Niederschläge, meist unter Abscheidung des Alkaloids, leicht; auch durch alkalische Erden, Silberoxyd, Bleioxyd und deren Carbonate

---

*) Nach Dragendorff erhitzt man zur Darstellung des Reagens 32 Thle. Schwefelwismuth in einer schwer schmelzbaren, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre mit 41,5 Thln. Jod, sammelt das Jodwismuth in einer Vorlage, reinigt es durch nochmaliges Sublimiren, erhitzt es mit Jodkaliumlösung, filtrirt heiss und setzt der Lösung ein gleiches Volumen einer kalt gesättigten Lösung von Jodkalium zu. Die concentrirte, orangefarbene Lösung hält sich, die verdünnte nicht. — Fügt man zu 10 CC. Wasser 5 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und 1 bis 2 Tropfen des Reagens, so entsteht keine Trübung. — Fron (Chem. Centralbl. 1875, S. 263) vertheilt zur Gewinnung des Reagens 1,5 Grm. frisch gefälltes, ungewaschenes, basisch salpetersaures Wismuthoxyd in 20 Grm. Wasser, erhitzt zum Kochen, fügt 7 Grm. Jodkalium und zuletzt 20 Tropfen Salzsäure zu. Der auf Alkaloide zu prüfenden Flüssigkeit müssen bei Anwendung dieser Reagensflüssigkeit einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, weil sonst das Reagens durch das Wasser zersetzt wird.

**) Zur Bereitung des Reagens fällt man die salpetersaure Lösung von molybdänsaurem Ammon mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natron, wäscht den Niederschlag gut aus, suspendirt ihn in Wasser und erwärmt mit einer Lösung von kohlensaurem Natron bis zur vollständigen Auflösung. Die Lösung verdampft man zur Trockne, glüht den Rückstand bis zur vollständigen Verjagung des Ammoniaks, befeuchtet ihn — wenn Reduction eingetreten — mit Salpetersäure und glüht wieder. Man erwärmt ihn dann mit Wasser und löst, indem man Salpetersäure zufügt, bis diese stark vorwaltet. Aus 1 Thl. Rückstand stelle man 10 Thle. Lösung dar. Die goldgelbe Lösung muss gegen Ammoniakdämpfe geschützt aufbewahrt werden.

werden dieselben bei längerer Einwirkung unter Abscheidung des Alkaloids zersetzt. Die frei gewordenen Alkaloide können alsdann durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln (Aether, Amylalkohol, Benzol etc.) in diese übergeführt werden.

Phosphorantimonsäure, durch Eintröpfeln von Antimonchlorid in wässerige Phosphorsäure zu erhalten, fällt in ähnlicher Weise wie die Phosphormolybdänsäure sowohl Ammoniak als die meisten Alkaloide (nicht gefällt wird Caffeïn). Die Reactionen sind empfindlich, aber bei den meisten Alkaloiden stehen sie in Empfindlichkeit den Phosphormolybdänsäurereactionen nach, namentlich bei Nicotin und Coniin; nur bei Atropin ist die Phosphorantimonsäure das empfindlichere Reagens. Die Niederschläge sind meist flockig und von weisslicher Färbung, nur der Brucin-Niederschlag ist rosenroth. Beim Erhitzen löst er sich, beim Erkalten scheidet er sich aus der intensiv carmoisinroth bleibenden Flüssigkeit wieder ab.

Phosphorwolframsäure*) fällt die Lösungen aller Alkaloide. Die Niederschläge sind weiss, flockig. Die Empfindlichkeit der Reactionen ist gross. Saure Lösungen, die nur $^1/_{200000}$ Strychnin oder $^1/_{100000}$ Chinin enthalten, werden noch deutlich getrübt; setzen sich nach 24stündigem Stehen Flöckchen am Boden des Gefässes ab, so können solche abfiltrirt und mit schwach saurem Wasser ausgewaschen werden, ohne durch das Filter zu gehen. Durch Aetzkalk oder Aetzbaryt werden die Niederschläge unter Bildung unlöslicher phosphorwolframsaurer Salze und Abscheidung der Alkaloide zersetzt.

Pikrinsäure fällt fast alle Alkaloide, auch aus Lösungen, in denen Schwefelsäure stark vorwaltet. Die krystallinischen oder bald krystallinisch werdenden Fällungen sind gelb und im Ueberschusse der Pikrinsäure nicht löslich; sie entstehen bei den meisten Alkaloiden bis zu grosser Verdünnung. — Die Ausnahmen werden bei den einzelnen Alkaloiden angegeben.

B. Eigenschaften und Reactionen der einzelnen Alkaloide.

a. Flüchtige Alkaloide.

Die flüchtigen Alkaloide sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und lassen sich sowohl im reinen Zustande, als auch mit Wasser verflüchtigen. Man erhält sie daher im Destillate, wenn man ihre Salze mit starken fixen Basen und Wasser destillirt. Ihre Dämpfe bilden, mit denen flüchtiger Säuren zusammenkommend, Nebel.

*) Zur Bereitung des Reagens versetzt man eine Auflösung von gewöhnlichem wolframsaurem Natron mit etwas Phosphorsäure.

1. Nicotin, $C_{20}H_{14}N_2$, — [$C_{10}H_{14}N_2$].

§. 231.

1. Das Nicotin (in den Blättern und im Samen des Tabaks vorkommend) stellt im völlig reinen Zustande eine farblose, nach Einwirkung der Luft aber eine etwas gelbliche oder bräunliche, ölige Flüssigkeit dar. Sein specifisches Gewicht beträgt, bezogen auf Wasser von 4° C., bei 10,2° C. 1,01837, bei 20° C. 1,01101 (Landolt). Es siedet in Wasserstoffatmosphäre bei 247° C. und zersetzt sich dabei nicht (Landolt); bei Lufteinwirkung zum Sieden erhitzt, zersetzt es sich zum Theil.

   Es mischt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Kali- wie Natronhydrat scheiden es aus der Lösung ab. Von Alkohol, Aether, Amylalkohol und Petroleumäther wird es leicht gelöst.

   Das Nicotin riecht eigenthümlich, unangenehm, etwas ätherisch, an Tabak erinnernd. Beim Erhitzen entwickelt es betäubenden Tabaksgeruch. Es schmeckt scharf, brennend, wirkt sehr giftig. Es bewirkt auf Papier einen langsam wieder verschwindenden, durchscheinenden Flecken, es bräunt Curcuma- und bläut geröthetes Lackmuspapier. Deutlicher als bei dem reinen Nicotin treten diese Reactionen bei seiner concentrirten wässerigen Lösung hervor.

2. Das Nicotin hat den Charakter einer ziemlich starken Base, es fällt Metalloxyde aus ihren Lösungen und bildet mit Säuren Salze. Dieselben sind nicht oder kaum flüchtig, in Wasser und Weingeist leicht löslich, mit Ausnahme des essigsauren Nicotins in Aether unlöslich, in Amylalkohol, Chloroform, Benzol wie Petroleumäther unlöslich, zum Theil krystallisirbar, geruchlos, aber von starkem Tabaksgeschmack. Ihre Lösungen lassen sich bei mässiger Wärme ohne erheblichen Verlust an Nicotin abdampfen; sie liefern, mit Kalilauge destillirt, ein Nicotin enthaltendes Destillat. — Neutralisirt man dies mit Oxalsäure und verdampft, so erhält man oxalsaures Nicotin, welches von etwa beigemengtem oxalsaurem Ammon durch Weingeist, worin ersteres löslich, letzteres unlöslich ist, getrennt werden kann.

3. Schüttelt man eine wässerige Lösung von Nicotin oder eine mit Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung eines Nicotinsalzes mit *Aether* oder *Petroleumäther*, so wird das Nicotin von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Lässt man dieselben auf einem Uhrglase bei etwa 20° bis 30° C. verdunsten, so bleibt das Nicotin in Tropfen und Streifen zurück. Erwärmt man das Uhrglas, so verflüchtigen sich die Tropfen in weissen, stark riechenden Dämpfen. Fügt man der abdampfenden Flüssigkeit eine Auf-

lösung von Chlorwasserstoff in Aether zu, so bleibt salzsaures Nicotin als gelblicher amorpher Rückstand, der erst nach langem Stehen krystallinisch wird.

4. *Platinchlorid* fällt nicht zu verdünnte wässerige Nicotinlösungen oder Nicotinsalzlösungen weisslich-gelb. Der Niederschlag ist anfangs flockig. Erhitzt man die ihn enthaltende Flüssigkeit, so löst er sich, scheidet sich aber bei fortgesetztem Erhitzen bald wieder aus in Gestalt eines orangegelben, krystallinischen, schweren Pulvers, welches unter dem Mikroskop als aus rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint. — Versetzt man eine mit Salzsäure übersättigte, ziemlich verdünnte wässerige Nicotinlösung mit Platinchlorid, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar. Nach einiger Zeit aber scheidet sich das Doppelsalz in schon mit unbewaffnetem Auge erkennbaren Kryställchen (schiefen, vierseitigen Säulen) aus. Eine etwas freie Salzsäure enthaltende alkoholische Nicotinlösung wird durch Platinchlorid sofort gelb gefällt. Das so erhaltene Doppelsalz stellt ein feinkörniges Pulver dar.

5. *Goldchlorid*, im Ueberschuss zugesetzt, erzeugt in den Lösungen der Nicotinsalze wie auch in wässeriger Nicotinlösung einen röthlich-gelben, flockigen, in Salzsäure schwer löslicher Niederschlag.

6. Eine Auflösung von *Jod in Jodkaliumlösung*, in geringer Menge zu einer wässerigen Nicotinlösung gesetzt, erzeugt einen gelben, nach einiger Zeit wieder verschwindenden Niederschlag. Fügt man mehr Jodlösung hinzu, so entsteht ein reichlicher kermesfarbiger Niederschlag; ein solcher entsteht auch in Nicotinsalz-Lösungen. Aber auch diese Niederschläge verschwinden nach einiger Zeit wieder.

7. Eine Auflösung von *Gerbsäure* bewirkt in wässeriger Nicotinlösung einen starken weissen Niederschlag. Fügt man etwas Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure hinzu, so löst sich derselbe.

8. Fügt man zu überschüssiger *Quecksilberchloridlösung* eine wässerige Nicotinlösung, so entsteht ein reichlicher, flockiger, weisser, in Salzsäure wie auch in Salmiaklösung löslicher Niederschlag. Auch die neutrale, nicht aber eine überschüssige Säure enthaltende, Lösung des salzsauren Nicotins wird durch Quecksilberchlorid weiss gefällt.

9. *Concentrirte Schwefelsäure* und *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. lösen in der Kälte das Nicotin ohne Färbung, *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. löst in der Kälte zur rothen Flüssigkeit.

10. Erwärmt man 1 Tropfen Nicotin mit 3 oder 4 Tropfen *Salzsäure* von 1,12 spec. Gew. gelinde, so erhält man eine schwach

bräunlichrothe Lösung. Fügt man zu derselben nach dem Erkalten einen Tropfen *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew., so färbt sich die Flüssigkeit violettroth, allmählich roth.

11. Versetzt man eine etwa im Verhältniss 1 : 100 bereitete Auflösung von Nicotin in Aether mit einer Lösung von *Jod in Aether*, so scheidet sich ein braunrothes, harziges Oel aus, welches allmählich krystallinisch erstarrt. Aus der darüber stehenden hellbräunlichgelben Lösung schiessen beim Stehen lange, durchscheinende, rubinrothe, im reflectirten Lichte dunkelblau schillernde, nadelförmige Krystalle (Roussin'sche Krystalle) an.

12. *Pikrinsäure* im Ueberschuss zu einer wässerigen Nicotinlösung oder zur Lösung eines neutralen Nicotinsalzes gesetzt, fällt diese gelb. Der Niederschlag löst sich in Salzsäure.

13. *Chlorwasser* bewirkt in wässerigen Nicotinlösungen eine weisse Trübung oder geringe Fällung, welche bei Zusatz von Salzsäure sofort verschwindet.

14. Bei Prüfung von 0,1 CC. einer neutralen Nicotinsalzlösung zeigen *die allgemeinen Reagentien* auf Alkaloide nach Dragendorff und Zalewsky folgende Empfindlichkeit: Platinchlorid 1 : 5000, — Goldchlorid 1 : 10 000, — Phosphormolybdänsäure 1 : 40 000, — Kalium-Wismuthjodid 1 : 40 000, — Kaliumquecksilberjodid 1 : 15 000, — Quecksilberchlorid 1 : 1000, — Gerbsäure 1 : 500, — Jod-Jodkalium 1 : 1000.

2. Coniin, $C_{16}H_{17}N$, — [$C_8H_{17}N$].

§. 232.

1. Das Coniin (im Samen, namentlich dem noch unreifen, aber auch in allen anderen Theilen des gefleckten Schierlings vorkommend) stellt eine farblose, ölige, durch Lufteinwirkung braun werdende Flüssigkeit dar von 0,886 spec. Gew. — Es siedet in reinem Zustande bei 168,5° C. und destillirt, im Wasserstoffstrome, unzersetzt über, während es, in lufthaltigen Gefässen destillirt, sich bräunt und theilweise zerlegt; mit Wasserdämpfen geht es leicht über. Es löst sich in Wasser schwierig. 90 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur nehmen 1 Thl. Coniin auf. Die Lösung trübt sich beim Erwärmen, klärt sich aber wieder in der Kälte. Mit Weingeist mischt sich Coniin in allen Verhältnissen, auch in Aether, Petroleumäther, flüchtigen und fetten Oelen löst es sich leicht, etwas weniger leicht in Chloroform. — Die wässerige und alkoholische Lösung zeigen stark alkalische Reaction.

Das Coniin verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in nicht unbedeutendem Grade; es hat einen sehr starken, widerlich stechenden, den Kopf einnehmenden, an den des Mäuseharns erinnernden *) Geruch und ist sehr giftig.

2. Das Coniin ist eine starke Basis, fällt daher Metalloxyde aus ihren Lösungen ähnlich dem Ammon und bildet mit Säuren Salze; dieselben sind in Wasser und Weingeist löslich, in Petroleumäther unlöslich, auch Aether löst dieselben nicht oder kaum. Das Coniin erzeugt mit flüchtigen Säuren dicke weisse Nebel. Das salzsaure Coniin krystallisirt leicht; die kleinste Menge Coniin mit einer Spur Salzsäure zusammengebracht, liefert in kürzester Zeit eine entsprechende Menge nicht zerfliesslicher, rhombischer Krystalle (Th. Wertheim). Aus Lösungen von schwefelsaurem Coniin erhält man erst nadelförmige, später grosse blätterige Krystallisationen (Dragendorff). Die Salze zeigen trocken keinen, befeuchtet einen nur schwachen Coniingeruch, entwickeln ihn aber sofort stark, wenn Natronlauge hinzugefügt wird; destillirt man dann, so geht ein coniinhaltiges Destillat über. Neutralisirt man dasselbe mit Oxalsäure, verdampft und behandelt den Rückstand mit Weingeist, so löst sich das oxalsaure Coniin, während etwa beigemengtes oxalsaures Ammon ungelöst bleibt.

Da das Coniin in Wasser schwer und in wässerigen Alkalien noch schwerer löslich ist, so trübt sich eine concentrirte Coniinsalzlösung milchig, wenn man Natronlauge zusetzt. Die anfangs ausgeschiedenen Tröpfchen vereinigen sich allmählich und sammeln sich auf der Oberfläche.

3. Schüttelt man die wässerige Auflösung eines Coniinsalzes mit *Natronlauge* und *Aether* oder *Petroleumäther*, so wird das Coniin von diesen Lösungsmitteln aufgenommen. Lässt man dieselben auf einem Uhrglase bei etwa 20 bis 30° C. verdunsten, so bleibt das Coniin in gelblich gefärbten öligen Tropfen zurück.

4. *Goldchlorid* erzeugt in etwas concentrirteren Lösungen des salzsauren Coniins einen gelblichweissen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

5. *Quecksilberchlorid* liefert mit Coniin einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag.

6. *Platinchlorid* fällt selbst concentrirte Lösungen von salzsaurem Coniin nicht, auch bei Zusatz von Alkohol entsteht kein Niederschlag (wesentlicher Unterschied von Nicotin).

---

*) Nach Zalewsky kommt der Mäuseharngeruch nicht dem reinen Coniin zu, ndern dem nicht ganz reinen, wie es gewöhnlich erhalten wird.

7. Uebergiesst man Coniin mit Wasser und fügt *Chlorwasser* hinzu, so entsteht ein reichlicher weisser, in Salzsäure leicht löslicher Niederschlag.
8. Uebergiesst man Coniin mit wenig Wasser und fügt eine concentrirte Lösung von *Pikrinsäure* hinzu, so entsteht eine gelbe Fällung, eine irgend verdünnte Lösung aber wird nicht gefällt.
9. Zu einer Lösung von *Jod-Jodkalium* und von *Gerbsäure* verhält sich Coniin wie Nicotin.
10. In kalter concentrirter *Schwefelsäure* und in kalter *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. löst sich Coniin ohne Färbung.
11. Bei Verwendung von 0,1 CC. einer neutralen schwefelsauren Coniinlösung beobachteten Dragendorff und Zalewsky bei Einwirkung der *allgemeinen Reagentien* für Alkaloide folgende Empfindlichkeit: Phosphormolybdänsäure 1 : 6000, — Kalium-Wismuthjodid 1 : 6000, — Kalium-Quecksilberjodid 1 : 1000, — Gerbsäure 1 : 100, — Jod-Jodkalium über 1 : 10000.

Die flüchtigen Alkaloide sind am leichtesten im reinen Zustande zu erkennen. Man wird daher zu ihrer Erkennung stets zunächst danach trachten, sie im reinen Zustande zu erhalten. Der Weg, welcher dazu gelangen lässt, ist bei Nicotin wie Coniin der nämliche und oben bereits bezeichnet. Man destillirt im Wasserstoffstrome unter Zusatz von Natronlauge, neutralisirt durch Oxalsäure, verdampft, löst in Alkohol, lässt die Lösung verdunsten, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fügt Natronlauge zu, schüttelt mit Aether oder Petroleumäther und lässt das die Alkaloide enthaltende Lösungsmittel bei etwa 20° C. verdunsten. — Das Coniin unterscheidet sich vom Nicotin namentlich durch seinen Geruch, seine Schwerlöslichkeit in Wasser, das Verhalten der Wasserlösung beim Erhitzen, das rasche Krystallisiren, die Krystallform und das optische Verhalten seines salzsauren Salzes, wie durch sein Verhalten zu Platinchlorid und Pikrinsäure. Für Nicotin charakteristisch ist das Verhalten desselben beim Erhitzen mit Salzsäure und nachfolgendem Zusatz von Salpetersäure, namentlich aber sein Verhalten zu ätherischer Jodlösung. Schliesslich sei noch daran erinnert, dass die allgemeinen Reagentien auf Alkaloide Nicotin in viel verdünnteren Lösungen fällen als Coniin *).

*) In Betreff der Erkennung des Coniins neben Nicotin mit Hülfe von Kaliumplatinjodid vergl. Selmi (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch. 9. 195).

b. Nicht flüchtige Alkaloide.

Die nicht flüchtigen Alkaloide sind fest, sie lassen sich mit Wasser nicht überdestilliren

Erste Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kali- oder Natronlauge gefällt und im Ueberschusse des Fällungsmittels mit Leichtigkeit wieder gelöst werden.

Von den hier in Betracht kommenden Alkaloiden gehört in diese Gruppe nur

Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6$, — [$C_{17}H_{19}NO_3$].

§. 233.

1. Das Morphin kommt (neben den Alkaloiden Codeïn, Thebaïn, Papaverin, Narcotin, Narceïn etc. und neben Mekonsäure und den indifferenten stickstofffreien Verbindungen Mekonin und Mekonoisin) im Opium, dem eingetrockneten Milchsafte der grünen Samenkapseln des Mohns *(Papaver somniferum)* vor. Das krystallisirte Morphin, $C_{34}H_{19}NO_6 + 2$ aq., — [$C_{17}H_{19}NO_3 + aq.$], stellt in der Regel farblose, glänzende, durchscheinende Nadeln, — kurze rhombische Säulen oder (durch Fällung erhalten) ein weisses, krystallinisches Pulver dar. Es schmeckt bitterlich, löst sich etwa in 1000 Thln. kaltem und etwa in 400 Thln. siedendem Wasser. Kalter absoluter Alkohol löst $^1/_{50}$, siedender $^1/_{13}$ seines Gewichtes, Weingeist von 90 Proc. löst in der Kälte $^1/_{100}$, in Siedhitze $^1/_{36}$. Die Auflösungen reagiren, ebenso wie die in heissem Wasser, deutlich alkalisch und schmecken bitter. In Aether ist das Morphin, namentlich im krystallisirten Zustande, fast unlöslich, in Amylalkohol, namentlich heissem, löst es sich, in Benzol ist es unlöslich (Rodgers), in Chloroform sehr schwer löslich (Pettenkofer, v. d. Burg), bei 120° C. (nach C. Tausch*) schon bei 100° C.) verliert das krystallisirte Morphin sein Krystallwasser; bei vorsichtiger

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 505.

stärkerer Erhitzung lässt sich das Morphin schmelzen und unzersetzt sublimiren *).

2. Das Morphin neutralisirt Säuren vollständig und bildet damit die Morphinsalze. Dieselben sind meistens krystallisirbar, leicht löslich in Wasser und meist auch in Weingeist (das Sulfat erfordert 700 Thle. kalten und 144 Thle. siedenden Alkohol von 0,82 spec. Gew.), unlöslich in Aether, Chloroform und Amylalkohol, von widerlich bitterem Geschmack. Das Morphin und die Morphinsalze sind giftig.

3. *Kalilauge*, *Natronlauge* und *Ammon* schlagen aus den Auflösungen der Morphinsalze (meistens erst nach einiger Zeit) Krystallwasser enthaltendes Morphin in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers nieder. Umrühren und Reiben der Glaswände unter der Flüssigkeit befördert seine Abscheidung. Der Niederschlag löst sich sehr leicht in überschüssiger Kalioder Natronlauge, schwieriger in Ammon; auch von Chlorammonium und kohlensaurem Ammon wird er, von letzterem aber nur schwierig, gelöst. Beim Schütteln einer Auflösung von Morphin in Kali- oder Natronlauge mit Aether geht nur wenig Morphin in die Aetherlösung über, beim Schütteln mit warmem Amylalkohol aber alles.

4. *Kohlensaures Kali* und *kohlensaures Natron* bewirken denselben Niederschlag wie Kalilauge, Natronlauge und Ammon. Im Ueberschusse der Fällungsmittel ist er unlöslich. Setzt man daher zu einer Lösung von Morphin in Kali- oder Natronlauge ein fixes doppelt-kohlensaures Alkali oder leitet man Kohlensäure ein, so scheidet sich, namentlich nach vorhergegangenem Kochen, Krystallwasser enthaltendes Morphin als krystallinisches Pulver ab. Bei genauerer Betrachtung, namentlich mit der Lupe, sieht man deutlich, dass es aus kleinen spiessigen Krystallen besteht; bei 100facher Vergrösserung erscheinen dieselben als rhombische Säulen.

5. *Doppelt-kohlensaures Natron* oder *Kali* schlagen aus den Lösungen neutraler Morphinsalze nach ganz kurzer Zeit wasserhaltiges Morphin als Krystallpulver nieder. Der Niederschlag ist im Ueberschusse der Fällungsmittel unlöslich. Angesäuerte Morphinsalzlösungen werden in der Kälte nicht gefällt.

*) Ueber die Art, wie dies am zweckmässigsten zu bewerkstelligen, und die Verwerthung des Sublimates zu mikroskopischer Diagnose vergl. Helwig (Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 43), ausführlicher und durch Abbildungen photographirter mikroskopischer Präparate erläutert in „das Mikroskop in der Toxikologie von Dr. A. Helwig", Mainz bei V. v. Zabern 1864. — Ich bemerke dazu, dass es zum Gelingen der interessanten Versuche nothwendig ist, dass die Alkaloide vollkommen rein und frei *von allen* anhaftenden fremden organischen Substanzen sind.

6. Bringt man Morphin oder eine Morphinverbindung in fester Form oder in concentrirter Lösung mit starker *Salpetersäure* zusammen, so erhält man eine gelbrothe Flüssigkeit. Bei Zusatz von Zinnchlorür entsteht keine violette Färbung (Unterschied von Brucin). Verdünnte Lösungen verändern ihre Farbe nach dem Zusatze von Salpetersäure in der Kälte nicht, beim Erhitzen nehmen sie eine gelbe Farbe an.
7. *Concentrirte Schwefelsäure* löst in der Kälte Morphin zu einer farblosen Flüssigkeit. Bringt man zu der frisch dargestellten Lösung eine Spur *Salpeter*, so färbt sich dieselbe an der Berührungsstelle zuweilen einen Augenblick erst röthlich, bald aber braun, oft auch sogleich braun. — Lässt man dagegen die Auflösung des Morphins in concentrirter Schwefelsäure 12 bis 15 Stunden kalt stehen, erhitzt man dieselbe $^1/_2$ Stunde auf 100° C. oder einige Augenblicke auf 150° C., so erleidet dieselbe eine wesentliche Veränderung. Dieselbe gibt sich schon durch eine schwache, helle, schmutzigviolette Färbung, vor Allem aber dadurch zu erkennen, dass die kalte oder erkaltete Lösung jetzt auf einer Porzellanfläche zusammengebracht mit einer Spur *Salpeter* oder auch einem Tröpfchen *Salpetersäure* von 1,2 spec. Gew. eine prächtige Färbung annimmt, die — nach meinen Beobachtungen — zuweilen erst violett und dann blutroth, zuweilen aber auch gleich blutroth mit Stich ins Braune, bei überaus geringen Mengen nur rosa ist (A. Husemann*). Die Reaction ist sehr charakteristisch und zugleich sehr empfindlich, wenn auch nicht ganz so empfindlich als die Fröhde'sche (siehe 8.). Kauzmann und Dragendorff**) gelang es, mit derselben noch 0,00001 bis 0,00002 Grm. trockenes Morphinsulfat nachzuweisen.
8. Löst man *Molybdänsäure* oder ein *molybdänsaures Alkali* in concentrirter *Schwefelsäure* und bringt diese Flüssigkeit mit Morphin, einem festen Morphinsalz oder einem Tropfen einer Morphinsalzlösung in Berührung, so erhält man selbst bei den kleinsten Morphiummengen höchst charakteristische Färbungen (Fröhde***). Dieselben sind etwas verschieden je nach dem Molybdänsäuregehalte der Schwefelsäure. Fröhde wählte eine solche, welche in 1 CC. etwa 0,005 Grm. molybdänsaures Natron enthielt. Ich gebe aber — wenigstens bei Morphinsalzlösungen — mit Buckingham†) einer concentrirteren Lösung, welche in 1 CC. concentrirter Schwefelsäure

*) Zeitschr. für analyt. Chem. 3. 149 und 15. 103.
**) Dragendorff, Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer :. St. Petersburg bei Schmitzdorff 1872, p. 124.
***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 214.
†) Daselbst 13. 234.

0,1 Grm. molybdänsaures Ammon enthält, den Vorzug *). Bringt man einige Tropfen der Lösung auf eine Porzellanfläche, fügt ein ganz kleines Nädelchen Morphin hinzu und zerdrückt dieses mit dem Glasstabe, so erhält man sofort eine tief violette Färbung. Dieselbe wird allmählich olivengrün, während sich der Rand der Schwefelsäure blau färbt. Beim Umrühren erhält man dann eine bräunlichgrüne, allmählich prachtvoll tief blaue Flüssigkeit. — Bringt man in die concentrirtere Molybdänsäure-Schwefelsäure einen Tropfen einer verdünnten Morphiumsalzlösung, so erhält man sofort einen tief blauen Ring, zuweilen mit violettem Rande; später wird der Tropfen in der Mitte und allmählich die ganze Flüssigkeit prächtig blau. — Die Reaction ist äusserst empfindlich (Kauzmann und Dragendorff **) konnten damit noch 0,000005 Grm. trockenes Morphinsulfat nachweisen), aber allein nicht entscheidend, da auch andere organische Substanzen (Phloridzin, Salicin, Digitalin etc.) ähnliche Färbungen zeigen. Auch ist zu beachten, dass die Reaction sofort eintreten muss, denn ein Blauwerden des Reagens bei längerem Stehen an der Luft tritt in Folge der Einwirkung atmosphärischen Staubes stets ein. Bei Zusatz von Wasser wird die durch Morphin blau gewordene Flüssigkeit ganz blassgelb, fast farblos (Unterschied von Salicin, welches dann eine röthliche Flüssigkeit liefert).

9. Bringt man ein inniges Gemenge von 1 Theil Morphin mit etwa 6 bis 8 Thln. *weissem Zucker* auf einer Porzellanplatte mit einigen Tropfen *concentrirter Schwefelsäure* zusammen, so erhält man je nach der Menge des Morphins eine rosenrothe bis purpurrothe Lösung, welche ihre Farbe längere Zeit behält. Durch Wasseranziehung geht die Farbe allmählich durch Blauviolett in ein schmutziges Blaugrün und schliesslich in ein schmutziges Braungelb über.

Die Reaction tritt noch mit 0,0001 bis 0,00001 Grm. Morphin deutlich ein. — Liegen verdünnte Lösungen von Morphinsalzen vor, so trägt man in einen Tropfen derselben so viel Zucker ein, als sich darin zu lösen vermag, bringt einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure daneben und veranlasst durch Neigen der Platte, dass die Tropfen sich an den Rändern berühren (R. Schneider ***). Zusatz von ein bis höchstens drei Tröpfchen Bromwasser steigert noch die Empfindlichkeit der Reaction (Weppen †).

---

*) Das Fröhde'sche Reagens ist frisch bereitet zu verwenden, weil es sich allmählich zersetzt.

**) A. a. O. S. 124.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 12. 218.

†) Daselbst 13. 455.

0. Löst man eine geringe Menge Morphin in etwa 1 bis $1^1/_2$ CC. concentrirter *Salzsäure*, fügt einen Tropfen concentrirte *Schwefelsäure* zu und erhitzt im Oelbade bei 100 bis 120° C. (oder auch auf dem Wasserbade), bis alle Salzsäure sich verflüchtigt hat, so erhält man einen purpurrothen Rückstand. Fügt man zu demselben wiederum eine geringe Menge Salzsäure, dann eine kalt gesättigte Lösung von *doppelt-kohlensaurem Natron*, bis die Flüssigkeit neutral oder schwach alkalisch reagirt, und endlich einen Tropfen alkoholische *Jodlösung*, so färbt sich die Flüssigkeit smaragdgrün. Schüttelt man diese jetzt mit Aether, so löst sich die Ursache der Grünfärbung (das Apomorphin) im Aether und man erhält eine prächtig violettrothe Aetherschicht (Pellagri *). Codeïn gibt dieselbe Reaction.

1. *Neutrales Eisenchlorid* färbt concentrirte neutrale Lösungen von Morphinsalzen schön dunkelblau. Freie Säure macht die Färbung verschwinden; auch Ueberschuss von Eisenchlorid beeinträchtigt die Empfindlichkeit. Auf 0,01 Grm. salzsaures Morphin, gelöst in 100 bis 200 CC. Wasser, genügen 0,2 CC. einer fünfprocentigen Eisenchloridlösung. Bei Anwendung dieser Verhältnisse erhielt Dragendorff **) die Reaction noch mit Lösungen, welche in 1000 bis 1500 Thln. Wasser 1 Thl. Morphinsalz enthielten. Sind den Morphinsalzlösungen thierische oder vegetabilische Extractivstoffe oder essigsaure Salze beigemischt, so wird die Färbung unrein und minder deutlich.

2. Bringt man *Jodsäure*, oder jodsaures Natron und Schwefelsäure, mit einer Lösung von Morphin oder mit der eines Morphinsalzes zusammen, so scheidet sich Jod ab. Waren die Lösungen wässerig und concentrirt, so erscheint es als kermesbrauner Niederschlag, waren sie alkoholisch oder verdünnt, so ertheilt es denselben eine braune oder gelbbraune Farbe. Setzt man der Flüssigkeit vor oder nach dem Zusatze der Jodsäure Stärkekleister zu, so wird die Empfindlichkeit der Reaction bedeutend gesteigert, indem die blaue Färbung des entstehenden Jodamylums, welche bei starker Verdünnung der Morphinlösungen oft erst nach einiger Zeit eintritt, bis zu weit grösserer Verdünnung sichtbar ist, als die braune des Jods. Am empfindlichsten gestaltet sich die Reaction, wenn man die Jodsäurelösung mit etwas Stärkekleister versetzt und das Morphinsalz in festem Zustande einträgt. — Dass man das durch Morphin in Freiheit gesetzte Jod der Wasserlösung durch Schwefelkohlenstoff entziehen und auch so die Empfindlichkeit der

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 17. 373.
**) A. a. O. S. 125.

Reaction steigern kann, bedarf kaum besonderer Erwähnung. — Da andere stickstoffhaltige Körper (Eiweiss, Casein, Fibrin etc.) die Jodsäure ebenfalls reduciren, so hat die blosse Jodabscheidung nur einen relativen Werth; fügt man aber nach Zusatz der Jodsäure Ammon zu, so wird, wenn die Jodausscheidung durch andere Substanzen bedingt war, die Flüssigkeit farblos, während bei Morphin eine viel intensivere Färbung entsteht (Lefort *).

13. *Gerbsäure* fällt die wässerigen Lösungen der Morphinsalze, wenn sie nicht allzu verdünnt sind, weiss. Der Niederschlag ist in Säuren leicht löslich.

14. *Pikrinsäure* fällt aus neutralen, concentrirten Morphinsalzlösungen gelbes pikrinsaures Morphin. Der Niederschlag löst sich bei Zusatz von Wasser.

15. Von den *allgemeinen Reagentien* sind für Morphin Phosphormolybdänsäure, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium und Kaliumquecksilberjodid die empfindlichsten **).

Zweite Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kalilauge niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden, und welche durch doppeltkohlensaures Natron auch aus sauren Lösungen Fällung erleiden, sofern dieselben nicht verdünnter sind als 1:100; Narcotin, Chinin, Cinchonin.

1. Narcotin, $C_{44}H_{23}NO_{14}$, — [$C_{22}H_{23}NO_7$].

§. 234.

1. Das Narcotin findet sich neben Morphin etc. (vergl. S. 519) im Opium. Das krystallisirte Narcotin stellt in der Regel farblose,

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 134. — Auf dem Reductionsvermögen des Morphiums beruhen auch die zur Erkennung desselben anwendbaren Reactionen mit salpetersaurem Silberoxyd (Horsley, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7. 485), mit Ferridcyankalium und Eisenchlorid (Kieffer, Kalbruner, daselbst 12. 444) und mit Kupferoxydammon (Nadler, daselbst 13. 235).

**) In Betreff weiterer Reactionen zur Erkennung des Morphins siehe Pelletier, Flückiger (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 319), — Nadler (daselbst 13. 236), — Grove, Siebold (daselbst 13. 236), — Flückiger (daselbst 19. 120 und dessen pharmaceut. Chem. S. 373), — Lindo (Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 359), — Tatersall (daselbst 20. 119), — Vitali (daselbst 21. 581), — Jorissen (daselbst 20. 422), — Palm (daselbst 22. 224), — Grimaux (daselbst 22. 267), — [illegible] (daselbst 23. 235).

glänzende, gerade rhombische Säulen, oder (durch Alkalien gefällt) ein weisses, lockeres, krystallinisches Pulver dar. In kaltem Wasser ist es nicht, in heissem sehr wenig löslich, in Alkohol und Aether löst es sich in der Kälte schwer, beim Erhitzen wird es leichter aufgenommen. In Chloroform löst es sich sehr leicht, in Amylalkohol schwer, in Benzol leichter, in Petroleumäther fast nicht. In Substanz ist es geschmacklos, seine alkoholische oder ätherische Lösung schmeckt sehr bitter. Pflanzenfarben verändert es nicht. Bei 176° C. schmilzt es.

2. Das Narcotin löst sich leicht in Säuren, indem es sich mit denselben zu Salzen vereinigt. Diese reagiren immer sauer. Die mit schwachen Säuren werden durch viel Wasser und, wenn die Säuren flüchtig sind, auch beim Abdampfen zersetzt. Die meisten sind unkrystallisirbar und auflöslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie schmecken bitter. In mit Essigsäure schwach angesäuertem Wasser löst sich Narcotin nicht. Schüttelt man die Lösungen der Narcotinsalze mit Chloroform, so wird das Narcotin von dem Chloroform auch dann aufgenommen, wenn die Lösungen freie Säure enthalten (Dragendorff). Benzol, Amylalkohol und Petroleumäther entziehen sauren Lösungen kein Narcotin.

3. *Aetzende, einfach- und doppelt-kohlensaure Alkalien* fällen aus den Auflösungen der Narcotinsalze Narcotin sogleich als weisses Pulver, welches sich bei 100facher Vergrösserung als ein Aggregat kleiner, nadelförmiger Krystalle zu erkennen gibt. Im Ueberschuss der Fällungsmittel ist der Niederschlag unlöslich. — Versetzt man eine Narcotinsalzlösung mit Ammon und mischt alsdann Aether in nicht zu geringer Menge zu, so erhält man, indem sich das abgeschiedene Alkaloid im Aether löst, zwei klare Schichten. Lässt man einen Tropfen der ätherischen Lösung auf einer Glasplatte verdampfen und betrachtet den Rückstand bei 100facher Vergrösserung, so sieht man, dass er aus deutlichen, langgestreckten, zum Theil spiessigen Kryställchen besteht.

4. *Salpetersäure* von 1,4 spec. Gew. löst Narcotin unter Erwärmen und unter Entwickelung salpetriger Dämpfe zur rothgelben Flüssigkeit. Beim Erhitzen derselben entweichen weitere salpetrige Dämpfe und die Flüssigkeit wird gelb.

5. *Concentrirte Schwefelsäure* löst Narcotin anfangs mit schwach grünlichgelber, bald aber mit rein gelber Farbe. Beim vorsichtigen Erhitzen in einem Porzellanschälchen wird die Lösung erst orangeroth, dann bilden sich vom Rande ausgehend blauviolette, bisweilen purpurblaue Streifen und endlich entsteht bei der Temperatur, bei welcher die Schwefelsäure zu verdampfen beginnt, eine unrein rothviolette Färbung. Wird das

Erhitzen vorher unterbrochen, so nimmt die Lösung in der Kälte langsam zart kirschrothe Farbe an. Bei sehr geringem Gehalte der Schwefelsäure an Narcotin zeigt sich statt der blauen Färbungen ein zartes Carmoisin (A. Husemann). Die Roth- und spätere Violettfärbung der schwefelsauren Lösung tritt auch dann und zwar mit besonderer Empfindlichkeit ein, wenn man das Narcotin in verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) löst, die farblose Flüssigkeit über einer kleinen Flamme verdampft und den Rückstand sehr vorsichtig weiter erhitzt (Dragendorff).

6. Fügt man zu der kalt bereiteten Lösung des Narcotins in concentrirter Schwefelsäure eine sehr geringe Menge verdünnter *Salpetersäure*, so färbt sich die Flüssigkeit erst fast braun, bald aber mehr und mehr tief roth (Couerbe). Nach Dragendorff steigert sich die Empfindlichkeit der Reaction, wenn man die Auflösung des Narcotins in Schwefelsäure vor dem Zusatz der Salpetersäure 1 bis 2 Stunden stehen lässt. Dieselbe Reaction erhält man durch Auflösung des Narcotins im Erdmann'schen Reagens *) (Salpetersäure enthaltender Schwefelsäure). Unterchlorigsaures Natron färbt die kalt bereitete gelbe schwefelsaure Lösung erst carmoisin, dann gelbroth (A. Husemann).

7. Erhitzt man die Auflösung des Narcotins in concentrirter *Schwefelsäure* bis zum Eintreten röthlicher Färbung (auf etwa 150° C.) und fügt nach dem Erkalten etwas *Eisenchlorid* zu, so färben sich die Partien, welche dem eingeflossenen Eisenchloridtropfen benachbart sind, bald roth mit mehr oder weniger hellviolettem Saume, nach 10 bis 15 Minuten aber tritt ziemlich haltbare kirschrothe Färbung ein (A. Husemann **).

8. Fröhde's Reagens (in 1 CC. Schwefelsäure 0,005 Grm. molybdänsaures Natron enthaltend) löst Narcotin grün. Enthält die Lösung in 1 CC. Schwefelsäure 0,01 Grm. molybdänsaures Natron, so geht die grüne Färbung bald in prachtvolles Kirschroth über (Dragendorff).

9. Versetzt man die Auflösung eines Narcotinsalzes mit *Chlorwasser*, so wird sie gelb mit einem Stich ins Grüne, fügt man Ammon zu, so erhält man eine weit intensiver gefärbte, gelbrothe Flüssigkeit.

10. Löst man Narcotin oder eine Verbindung desselben in einem Ueberschusse verdünnter *Schwefelsäure*, setzt etwas fein gepul-

---

*) Man bereitet dasselbe auf folgende Art: 6 Tropfen Salpetersäure von 1,25 spec. Gew. mischt man mit 100 CC. Wasser und lässt 10 Tropfen dieser Lösung zu 20 Grm. reiner concentrirter Schwefelsäure fliessen.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 3. 152.

verten *Braunstein* zu und erhält ein paar Minuten im Kochen, so bekommt man nach dem Filtriren eine Flüssigkeit, aus der Ammon kein Narcotin mehr fällt. Das letztere ist nämlich durch Aufnahme von Sauerstoff übergegangen in Opiansäure, Cotarnin (eine in Wasser lösliche Basis) und Kohlensäure.

11. *Gerbsäure* erzeugt in Narcotinsalzlösungen keine Fällung, höchstens eine Trübung. Bei Zusatz eines Tropfens Salzsäure tritt dann Fällung ein. Dieselbe löst sich beim Erwärmen, erscheint aber beim Erkalten wieder. Der Niederschlag ist in Salzsäure nur wenig löslich.

12. Von den *allgemeinen Alkaloid-Reagentien* sind für Narcotin Kaliumquecksilberjodid, Jodjodkalium, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid die empfindlichsten (Dragendorff*).

2. Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$, — [$C_{20}H_{24}N_2O_2$].

§. 235.

1. Das Chinin kommt neben Cinchonin und anderen Basen in den echten Chinarinden vor. Das krystallisirte Chinin, $C_{40}H_{24}N_2O_4$ + 6 aq., — [$C_{20}H_{24}N_2O_2$ + *3 aq.*], erscheint entweder in Form feiner, seidenartig glänzender, oft büschelförmig vereinigter, an der Luft leicht verwitternder Nadeln, oder als ein lockeres, weisses Pulver. Das wasserfreie Chinin lässt sich auch in seidenglänzenden, nadelförmigen Krystallen erhalten. In kaltem Wasser ist das Chinin schwer, in heissem etwas leichter löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst es sich leicht, beziehungsweise ziemlich leicht. Es schmeckt sehr bitter, seine Lösungen reagiren alkalisch. Bei 100° C. verliert das krystallisirte Chinin sein Wasser, bei 57° C. schmilzt es und erstarrt wieder, wenn es sein Wasser abgegeben hat. Die wasserfreie Basis schmilzt dann bei 177° C.

2. Säuren neutralisirt das Chinin vollständig. Die neutralen Salze sind meist krystallisirbar, schwer löslich in kaltem, leichter löslich in heissem Wasser sowie in Weingeist, von sehr bitterem Geschmack. Die sauren Salze lösen sich sehr leicht in Wasser. Die Lösungen, welche Sauerstoffsäuren, namentlich etwas vorwaltende Schwefelsäure, enthalten, schillern bläulich. Lässt man mittelst einer Linse einen Lichtkegel seitlich oder von oben in

---

*) In Betreff weiterer Reactionen auf Narcotin siehe Palm (Zeitschr. f. analyt. :m. 22. 226) und Mandelin (daselbst 23. 238).

sie enthalten, so entsteht selbst bei höchst verdünnten Lösungen ein blauer Lichtschein (s. Flückiger). Die mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Lösung des schwefelsauren Chinins lenkt den Strahl des polarisirten Lichtes stark nach links (wesentlicher Unterschied von Cinchonin).

2. *Kalilauge, Natronlauge, Ammon,* sowie die *einfach-kohlensauren Alkalien* fällen aus den Lösungen der Chininsalze, wenn sie nicht zu verdünnt sind, mit Wasser verbundenes Chinin als weisses, lockeres, unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung undurchsichtig und amorph, nach längerer Zeit als ein Aggregat nadelförmiger Krystalle erscheinendes Pulver. Der Niederschlag löst sich nur wenig in überschüssiger Kali- oder Natronlauge (weniger leicht als in Wasser), in Natronlauge weniger als in Kalilauge (F. Selmi), leichter in Ammon. Von den zwei kohlensauren Alkalien wird er auch nur in geringem Grade gelöst. Salmiak erhöht seine Löslichkeit in Wasser. Versetzt man eine Chininsalzlösung mit Ammon und schüttelt mit etwa 1 Vol. alkoholfreiem Aether, so verschwindet der Niederschlag und es bilden sich zwei klare Flüssigkeitsschichten. Wesentlicher Unterschied von Cinchonin, welches man daher mittelst dieser Reaction leicht neben Chinin erkennen und von diesem trennen kann.

3. *Doppelt-kohlensaures Natron* bewirkt ebenfalls, und zwar sowohl in neutralen wie sauren Lösungen, einen weissen Niederschlag. Sind angesäuerte Lösungen so verdünnt, dass sie auf 1 Chinin 100 Säure und Wasser enthalten, so entsteht der Niederschlag sogleich; bei dem Verhältniss 1 : 150 scheidet er sich nach 1 bis 2 Stunden in Form von deutlichen, zu Gruppen vereinigten Nadeln aus; bei dem Verhältniss 1 : 200 bleibt die Flüssigkeit klar, erst etwa nach 12 bis 24 Stunden zeigt sich eine geringe Ausscheidung. — Der Niederschlag ist in dem Fällungsmittel nicht völlig unlöslich, daher die Abscheidung um so vollständiger, je geringer der Ueberschuss desselben; er enthält Kohlensäure.

4. Von *concentrirter Salpetersäure* wird das Chinin zur farblosen, beim Erwärmen gelblich werdenden Flüssigkeit aufgelöst.

5. Versetzt man die Auflösung eines Chininsalzes mit starkem *Chlorwasser* (etwa mit 1/5 Volum), so färbt sie sich nicht oder kaum; fügt man *Ammon* zu, bis dasselbe vorwaltet, so entsteht eine intensiv smaragdgrüne Lösung. Diese charakteristische Reaction, die Thalleiochin-Reaction, tritt noch bei einer Verdünnung von 1 : 250 ein. Nach Flückiger sogar bei einer solchen von 1 : 4000 bis 1 : 5000, wenn man ohne zu schütteln [illegible] Volum Chlorwasser zufügt, und einen Tropfen Ammon zu-

setzt und dann erst das Proberöhrchen leicht bewegt*). — Setzt man nach Zusatz des Chlorwassers etwas Ferrocyankaliumlösung, dann ein paar Tropfen Ammon (oder auch ein anderes Alkali) zu, so färbt sich die Flüssigkeit prächtig tiefroth. Die Farbe geht bald in Schmutzigbraun über. Fügt man zu der rothen Flüssigkeit eine Säure, am besten Essigsäure, so verschwindet die Farbe, erscheint aber wieder bei vorsichtigem Zusatz von Ammon (O. Livonius, A. Vogel). Morphin verhindert die Thalleiochin-Reaction (Stuart**).

7. Löst man schwefelsaures Chinin in ein wenig Essigsäure, setzt etwas Alkohol und dann so viel alkoholische *Jodlösung* zu, dass die Flüssigkeit bräunlichgelb erscheint, so scheidet sich nach kurzer Zeit schwefelsaures Jodchinin (Herapathit) aus. Dasselbe erscheint je nach Umständen als in der Flüssigkeit schwärzlich aussehendes krystallinisches Pulver oder in Gestalt von grösseren Krystallblättchen, welche schönen Dichroismus zeigen und das Licht sehr stark polarisiren (Herapath***). Sehr charakteristische und unter Verwendung des Mikroskopes auch sehr empfindliche Reaction.
8. *Concentrirte Schwefelsäure* löst reines Chinin oder reine Chininverbindungen zur farblosen oder doch kaum gelblichen Flüssigkeit, beim Erwärmen nimmt die gelbe Färbung zu, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit braun. Salpetersäure enthaltende Schwefelsäure löst Chinin zu einer farblosen oder kaum gelblich gefärbten Flüssigkeit.
9. *Gerbsäure* bewirkt in den wässerigen Lösungen der Chininsalze einen weissen Niederschlag, bis zu ziemlich grosser Verdünnung. Derselbe ist käsig und ballt sich beim Erwärmen zusammen. Er löst sich in Essigsäure, auch in wenig Salzsäure, fällt aber bei Zusatz von mehr Salzsäure wieder nieder.

3. Cinchonin, $C_{38}H_{22}N_2O_2$, — [$C_{19}H_{22}N_2O$].

§. 236.

1. Das Cinchonin (neben Chinin und anderen Basen in den echten Chinarinden vorkommend) stellt entweder wasserhelle, glänzende, rhombische Prismen, oder feine weisse Nadeln, oder endlich (durch Fällung aus concentrirten Lösungen erhalten) ein lockeres

*) Durch Anwendung von Brom statt des Chlors lässt sich die Empfindlichkeit der Reaction noch mehr steigern, aber ein Ueberschuss wie ein Mangel an Brom hindert sie leichter als ein Ueberschuss oder Mangel an Chlor (Flückiger, Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 318).

**) Pharm. Centralhalle 23. 312.

***) Phil. Mag. VI. 171, — Journ. f. prakt. Chem. 61. 87.

weisses Pulver dar. Im Anfange geschmacklos, entwickelt es später einen bitteren Chinageschmack. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem überaus schwierig löslich. In wasserhaltigem Weingeist löst sich das Cinchonin wenig, etwas leichter in absolutem Alkohol. Heisser Alkohol löst reichlicher als kalter. Aus den heissen alkoholischen Lösungen krystallisirt daher ein grosser Theil des gelöst gewesenen Cinchonins beim Erkalten heraus. Die Lösungen schmecken bitter und reagiren alkalisch. — Von Aether wie von Chloroform wird das Cinchonin nur in geringem Grade aufgenommen, verhältnissmässig leicht aber löst es sich in einer Mischung von Chloroform mit $^1/_4$ bis $^1/_3$ Alkohol (Oudemans jr.*). In Petroleumäther ist es fast unlöslich.

2. Säuren neutralisirt das Cinchonin vollständig. Die Salze sind von bitterem Chinageschmack, meistens krystallisirbar, in der Regel leichter löslich in Wasser, Weingeist und Chloroform, als die entsprechenden Chininsalze. Von Aether werden sie nicht gelöst. Die Lösungen der Salze zeigen keine Fluorescenz und lenken das polarisirte Licht nach rechts ab (wesentliche Unterschiede von Chininsalzen).

3. Erhitzt man Cinchonin vorsichtig, so schmilzt es zuerst (ohne Wasserverlust), alsdann erheben sich weisse Dämpfe, welche sich an kalte Körper, ähnlich der Benzoësäure, in Gestalt kleiner glänzender Nadeln oder als lockeres Sublimat anlegen. Gleichzeitig verbreitet sich ein eigenthümlicher, aromatischer Geruch. Erhitzt man es in einem Strome von Wasserstoffgas, so erhält man lange glänzende Prismen (Hlasiwetz).

4. *Kalilauge*, *Natronlauge*, *Ammon* und *neutrale kohlensaure Alkalien* fällen aus den Lösungen der Salze Cinchonin als lockeren, weissen Niederschlag. Derselbe ist in einem Ueberschusse der genannten Fällungsmittel nicht löslich. War die Lösung concentrirt, so erscheint der Niederschlag auch bei 200facher Vergrösserung nur undeutlich krystallinisch, war sie aber so verdünnt, dass sich der Niederschlag erst nach einigem Stehen bildete, so erscheint er unter dem Mikroskop als aus deutlichen sternförmig vereinigten Nadeln bestehend.

5. *Doppelt-kohlensaures Natron* oder *Kali* fällen sowohl aus neutralen als auch aus angesäuerten Lösungen von Cinchoninsalzen Cinchonin in der unter 4. besprochenen Gestalt, jedoch nicht so vollständig als die einfach-kohlensauren Alkalien. In Lösungen, welche auf 1 Cinchonin 200 Wasser + Säure enthalten, entsteht noch der Niederschlag sogleich, seine Menge vermehrt sich beim Stehen.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 287.

6. Von *concentrirter Schwefelsäure* wird das Cinchonin zu einer farblosen, beim Erwärmen braun und endlich schwarz werdenden Flüssigkeit aufgenommen. — Bei Zusatz von etwas Salpetersäure ist die Lösung in der Kälte ebenfalls farblos, beim Erwärmen geht sie durch Gelbbraun und Braun in Schwarz über.
7. Versetzt man die Auflösung eines Cinchoninsalzes mit *Chlorwasser*, so färbt sie sich nicht, fügt man Ammon zu, so entsteht ein gelblichweisser Niederschlag.
8. Versetzt man die Lösung eines Cinchoninsalzes, welche keine oder doch nur eine sehr geringe Menge freier Säure enthält, mit *Ferrocyankalium*, so entsteht ein flockiger Niederschlag von Ferrocyan-Cinchonin. Setzt man einen Ueberschuss des Fällungsmittels zu und erwärmt ganz langsam, so löst sich der Niederschlag, scheidet sich aber beim Erkalten in goldgelben glänzenden Schüppchen oder langen, oft fächerartig vereinigten Nadeln aus. Nimmt man zu ihrer Beobachtung das Mikroskop zu Hülfe, so ist die Reaction ebenso empfindlich als charakteristisch (Ch. Dollfus, — Bill, — Seligsohn).
9. *Gerbsäure* fällt wässerige Cinchoninsalzlösungen weiss, flockig. Der Niederschlag löst sich in Essigsäure, auch in wenig Salzsäure, fällt aber bei Zusatz von mehr Salzsäure wieder nieder.

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 237.

Das Narcotin lässt sich von Chinin und Cinchonin trennen, indem ı die angesäuerte Lösung mit Chloroform wiederholt ausschüttelt. setzt man die von dem das Narcotin enthaltenden Chloroform geınte saure wässerige Flüssigkeit mit Ammon und etwa 2 Procent ingeist enthaltendem Aether, so scheidet sich das Cinchonin aus, ırend man das Chinin in der ätherischen Lösung erhält. Beim dunsten der Chloroformlösung erhält man dann das Narcotin, bei ı der Aetherlösung das Chinin *). Die getrennten Alkaloide lassen mit Hülfe der oben angegebenen Reactionen leicht weiter prüfen.

*) Gilt es das Chinin nicht allein von Cinchonin, sondern auch von den anderen .en Chinarinden vorkommenden Chinabasen (Chinidin, Cinchonidin etc.) zu unteriden, so genügt die Prüfung mit Ammon und Aether nicht. In Betreff der ıoden zu deren Trennung und Unterscheidung siehe G. Kerner (Zeitschr. f. ƴt. Chem. 1. 150 und 20. 150), — Mann (daselbst 3. 382), — Schwarzer ılbst 4. 129), — de Vrij (daselbst 4. 202 und 13. 320), — van der Burg ılbst 4. 273, 9. 179 und 305), — Hager (daselbst 8. 477 und pharm. Central- : 21. 411), — Hesse (daselbst 11. 328), — Godeffroy (Zeitschr. des Oesterr. :hekervereins 1878, Nr. 1), — Glenard (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 629), — [. Wolff (Archiv d. Pharmac. 219. 1), — Hielbig (Zeitschr. f. analyt. Chem. 144), — Molnár (daselbst 20. 152), — Rozsnyay (daselbst 23. 589).

Dritte Gruppe.

Nicht flüchtige Alkaloide, welche aus den Lösungen ihrer Salze durch Kalilauge niederfallen, ohne von einem Ueberschusse des Fällungsmittels in erheblicher Menge gelöst zu werden*), die aber durch doppelt-kohlensaure fixe Alkalien aus sauren Auflösungen keine Fällung erleiden, auch wenn dieselben ziemlich concentrirt sind: Strychnin, Brucin, Veratrin, Atropin.

1. Strychnin, $C_{42}H_{22}N_2O_4$, — [$C_{21}H_{22}N_2O_2$].

§. 238.

1. Das Strychnin, neben Brucin in verschiedenen Strychnos-Arten, namentlich den Früchten von nux vomica (den Krähenaugen) und den Früchten von Strychnos Ignatii (den Ignatiusbohnen) vorkommend, stellt entweder weisse, glänzende, rhombische Säulen oder (durch Fällung oder schnelles Abdampfen erhalten) ein weisses Pulver dar. Es reagirt alkalisch und schmeckt überaus bitter. In kaltem Wasser ist es so gut wie nicht, in heissem kaum löslich. Die wässerige Lösung schmeckt, im Verhältniss 1 : 100 mit Wasser verdünnt, noch merklich bitter. Absoluter Alkohol und Aether lösen es nicht, kalter wasserhaltiger Weingeist löst schwierig, heisser weit leichter, gewöhnlicher (etwas Wasser und Weingeist enthaltender) Aether löst ein wenig. Verhältnissmässig leicht löst sich Strychnin in Chloroform, nur in geringem Grade dagegen in Amylalkohol und Benzol und kaum in Petroleumäther. Beim Erhitzen lässt es sich nicht oder kaum ohne Zersetzung schmelzen. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich in kleinen Mengen unverändert sublimiren (Helwig), vergl. die Anmerk. auf Seite 520**).
2. Säuren neutralisirt das Strychnin vollständig. Die Strychninsalze sind meist krystallisirbar, meist auch in Wasser und Weingeist löslich, in Aether, Chloroform, Amylalkohol und Benzol dagegen unlöslich. Alle haben einen unerträglich bitteren Geschmack und sind, wie auch das reine Strychnin, im höchsten Grade giftig. Aus den concentrirten wässerigen Lösungen

*) In Betreff des Atropins vergl. übrigens §. 241. 4.

**) Nach Schützenberger ist das Strychnin kein einheitlicher Körper, *sondern* ein Complex von drei Alkaloiden. Vergl. darüber auch Hager (pharmac. *Centralhalle* 1884, S. 181).

scheidet sich bei Zusatz kleiner Mengen von Säure ein Theil des Salzes aus. Bei Zusatz von mehr Säure lösen sich die Niederschläge wieder (Hanriot und Blarez).

3. *Kalilauge*, *Natronlauge* und *kohlensaures Natron* fällen die Salzlösungen weiss. Der Niederschlag (Strychnin) ist im Ueberschusse der Fällungsmittel unlöslich. Unter dem Mikroskop sieht man schon bei 100facher Vergrösserung, dass der Niederschlag ein Aggregat kleiner nadelförmiger Krystalle ist; bei verdünnten Lösungen erscheint derselbe erst nach einiger Zeit und stellt dann, schon dem unbewaffneten Auge sichtbare, Nadeln dar.

4. *Ammon* bringt denselben Niederschlag hervor wie Kalilauge, Derselbe löst sich in überschüssig zugesetztem Fällungsmittel. Nach kurzer (bei grosser Verdünnung längerer) Zeit krystallisirt jedoch das Strychnin in, schon dem blossen Auge deutlich sichtbaren, nadelförmigen Krystallen aus der ammonhaltigen Lösung heraus.

5. Versetzt man eine neutrale Lösung eines Strychninsalzes mit *doppelt-kohlensaurem Natron*, so scheidet sich nach kurzer Zeit Strychnin in feinen Nadeln aus. In einem Ueberschusse des Fällungsmittels ist es unlöslich. Setzt man aber einen Tropfen Säure zu (so wenig, dass die Flüssigkeit noch alkalisch bleibt). so löst sich der entstandene Niederschlag in der frei werdenden Kohlensäure mit Leichtigkeit. Versetzt man eine saure Strychninlösung mit doppelt-kohlensaurem Natron, so entsteht kein Niederschlag. Erst nach 24 Stunden oder noch längerer Zeit krystallisirt, in dem Maasse als die freie Kohlensäure entweicht, Strychnin in deutlichen Prismen heraus. Kocht man eine mit doppelt-kohlensaurem Natron übersättigte Lösung eine Zeit lang, so entsteht, wenn die Lösung concentrirt war, sogleich, wenn sie verdünnt war, erst nach dem Einengen ein Niederschlag.

6. Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit *Schwefelcyankalium*, so entsteht bei concentrirten Lösungen sogleich, bei verdünnteren nach einiger Zeit, ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus platten, abgestutzten oder in spitzem Winkel zugeschärften Nadeln bestehend darstellt und im Ueberschusse des Fällungsmittels wenig löslich ist.

7. *Quecksilberchlorid* bewirkt in Strychninsalzlösungen einen weissen Niederschlag, der sich nach einiger Zeit in, mit der Lupe deutlich erkennbare, sternförmig gruppirte Nadeln verwandelt. Beim Erwärmen der Flüssigkeit lösen sie sich; beim Erkalten erhält man dann die Doppelverbindung in grösseren Nadeln.

8. Bringt man einige Tropfen reine *concentrirte Schwefelsäure* in ein Porzellanschälchen und fügt etwas Strychnin hinzu, so erfolgt Lösung, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Bringt

man jetzt kleine Quantitäten von Oxydationsmitteln (chromsaures Kali, übermangansaures Kali, Ferridcyankalium, Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd) am besten in fester Form (denn Verdünnung ist nachtheilig) hinzu, so entsteht zunächst eine prächtig blauviolette Färbung, welche nach einiger Zeit in eine weinrothe, dann in eine rothgelbe übergeht. Bei chromsaurem Kali und übermangansaurem Kali tritt die Reaction sogleich ein; es fliessen beim Neigen des Schälchens blauviolette Streifchen von dem eingeworfenen Salzsplitter, und schiebt man denselben hin und her, so färbt sich bald die ganze Flüssigkeit. Beim Ferridcyankalium treten die Erscheinungen nicht ganz so schnell und bei den Hyperoxyden treten sie am langsamsten ein. Je rascher der Eintritt, um so schneller verläuft auch der Farbenwechsel. Ich wende das von J. Otto vorgeschlagene chromsaure Kali am liebsten an. Besonders schön und empfindlich wird die Reaction erhalten, wenn man die auf einem Uhrglase befindlichen Spuren von Strychnin mit verdünnter Lösung von rothem chromsaurem Kali übergiesst. Es geht dann das Strychnin allmählich in chromsaures Strychnin über. Giesst man die Flüssigkeit ab, spült etwas mit Wasser nach, saugt den Rest der Flüssigkeit mit Fliesspapier auf und bringt den Anflug des chromsauren Strychnins mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung, so treten sofort die blauen oder blauvioletten Streifen auf. Aus Strychninsalzlösung kann man auch das chromsaure Strychnin geradezu mit rothem chromsaurem Kali ausfällen (R. Otto). Am empfindlichsten aber gestaltet sich das Verfahren, wenn man sich der von Guy zuerst angewandten hellgrünlichen Auflösung von 1 Thl. übermangansaurem Kali in 2000 Thln. concentrirter Schwefelsäure bedient. Wenzell*) gibt an, dass es ihm mit Hülfe dieser Lösung gelungen sei, noch 0,0005 mg Strychnin deutlich nachzuweisen. Da aber in einer Lösung von übermangansaurem Kali in Schwefelsäure auch andere organische Substanzen Färbungen liefern, welche der durch Strychnin veranlassten ähnlich sind, so ist es nicht rathsam, sich des übermangansauren Kalis zu bedienen, wenn die auf Strychnin zu prüfende Substanz noch sonstige organische Substanzen enthält. In dem Falle ist chromsaures Kali vorzuziehen (Sedgwick**). Chlormetalle und etwas grössere Mengen salpetersaurer Salze, ebenso grössere Mengen von anderweitigen organischen Substanzen beeinträchtigen oder verhindern die Reaction. Es ist daher immer anzurathen, das Strychnin zuerst von anderen Substanzen möglichst zu trennen,

*) Pharm. Centralhalle 1871, S. 234.
**) Zeitschr. f. analyt. Chem. 20. 421.

bevor man die entscheidende Reaction vornimmt. — Fügt man zu der (durch Braunstein) roth gewordenen Lösung das 4- bis 6fache Volum Wasser unter Vermeidung von Erhitzung, dann Ammon bis **fast** neutral, so wird die Lösung prächtig violett-purpurfarben, fügt man mehr Ammon zu, gelbgrün bis gelb (J. **Erdmann**). Diese Reaction tritt jedoch nach meinen Erfahrungen nur bei etwas grösseren, wennschon an und für sich noch sehr kleinen, Mengen ein. — Gleichzeitig anwesendes Morphin beeinträchtigt oder verhindert die besprochene Strychninreaction (**Reese**, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 399), (**Horsley**, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 515 *). Um die Strychninreaction bei Anwesenheit von Morphin sicher hervorzurufen, versetzt man die concentrirte wässerige neutrale Lösung der Salze mit Ferridcyankalium (**Neubauer**) oder neutralem chromsaurem Kali (**Horsley**), filtrirt den entstehenden Niederschlag von ferridcyanwasserstoffsaurem, beziehungsweise chromsaurem Strychnin ab (die entsprechenden Morphinverbindungen bleiben gelöst) und bringt Proben des einen oder anderen Niederschlages nach einigem Auswaschen und Trocknen mit concentrirter Schwefelsäure zusammen. Die blauviolette Färbung tritt dann sogleich ein. — Man beachte, dass die genannten Strychninniederschläge in Wasser nicht unlöslich, sondern nur einigermaassen schwer löslich sind **). — In Betreff der Nachweisung des Strychnins neben Brucin mit Hülfe der beschriebenen Reaction vergl. §. 242. — Endlich erwähne ich noch, dass Curarin zu Schwefelsäure und chromsaurem Kali sich ähnlich wie Strychnin verhält. Es unterscheiden sich beide jedoch dadurch, dass Curarin schon durch Schwefelsäure allein roth gefärbt wird, auch sind bei ihm die durch chromsaures Kali entstandenen Färbungen weit beständiger (**Dragendorff**).

9. Setzt man zur Auflösung des Strychnins in concentrirter Schwefelsäure *Ceroxyduloxyd*, so tritt prachtvoll blaue Färbung ein, die relativ langsam ins Violette übergeht und schliesslich dauernd roth wird (**Sonnenschein** ***), wie auch **Djurberg** †).

0. Bringt man auf einem Uhrglase ein wenig Strychnin zusammen mit einigen Tropfen einer Auflösung von 1 Thl. *vanadinsaurem Ammon* in 100 bis 200 Thln. *concentrirter Schwefelsäure*, wartet

*) Vergl. dagegen P. **Thomas** (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1. 517).

) **Rodgers (Zeitschr. f. analyt. Chem. 5. 406) schlägt vor, Strychnin und ›hin zuerst durch Benzol oder Chloroform zu trennen, in welchem sich nur das chnin löst, und **Thomas** empfiehlt die Lösung der essigsauren Salze mit Aetzalkalisch zu machen und mit Chloroform zu schütteln. Das Morphin bleibt als in der alkalischen Lösung, während sich das Strychnin im Chloroform löst.

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 495.

†) Daselbst 11. 440.

einige Augenblicke, bis sich eben dunklere Färbung einstellt, und neigt dann das Uhrglas ein wenig, so bemerkt man in dem Augenblicke, in welchem die Vanadinschwefelsäure von dem Rückstande abfliesst, eine prachtvolle, charakteristische Blaufärbung, die bald in eine violette, später in eine zinnoberrothe bis rothgelbe Färbung übergeht. Versetzt man die Säure, nachdem die zinnoberrothe Färbung eingetreten, mit etwas Kali- oder Natronlauge, so erhält man eine andauernde rosa- bis purpurrothe Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser noch schöner wird. Die Blaufärbung zeigt sich noch deutlich bei Verwendung von 0,001 mg Strychnin. Die Reaction ist weiter dadurch ausgezeichnet, dass sie durch die gleichzeitige Anwesenheit anderer Alkaloide nicht oder doch in viel geringerem Maasse beeinträchtigt wird, als die in 8. beschriebene Reaction (Mandelin *).

11. Versetzt man eine Strychninsalzlösung mit starkem *Chlorwasser*, so entsteht ein weisser, in Ammon zur farblosen Flüssigkeit löslicher Niederschlag.
12. In concentrirter *Salpetersäure* löst sich Strychnin oder ein Strychninsalz zu einer farblosen, beim Erwärmen gelb werdenden Flüssigkeit.
13. *Gerbsäure* bewirkt in Strychninsalzlösungen dichte, weisse, in Salzsäure nicht lösliche Niederschläge.
14. Von den *allgemeinen Reagentien* sind für Strychnin die empfindlichsten Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid, Jodjodkalium und Pikrinsäure **).

2. Brucin, $C_{46}H_{26}N_2O_8$, — [$C_{23}H_{26}N_2O_4$].

§. 239.

1. Das Brucin (neben Strychnin in verschiedenen Strychnosarten vorkommend, vergl. S. 532) stellt im krystallisirten Zustande als $C_{46}H_{26}N_2O_8 + 8$ aq., — [$C_{23}H_{26}N_2O_4 + 4\ aq.$] entweder durchsichtige, gerade, rhombische Säulen, oder sternförmig gruppirte Nadeln, oder ein aus kleinen Krystallblättchen bestehendes weisses Pulver dar. Es ist in kaltem Wasser schwer, in heissem etwas leichter löslich, von absolutem, sowie von wasserhaltigem Alkohol, auch von Amylalkohol, namentlich

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 23. 240.

**) In Betreff weiterer Reactionen auf Strychnin siehe Godeffroy (Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 244), — Selmi (daselbst 18. 292), — Fraude (daselbst 19. 87), — Jorissen (daselbst 19. 358), — Palm (daselbst 22. 226), — Arnold (daselbst 23. 231 u. 234).

heissem, wird es leicht aufgenommen, ebenso von Chloroform, weit weniger leicht von Benzol, etwas von gewöhnlichem, aber fast nicht von absolutem Aether. Es schmeckt sehr bitter. Beim Erwärmen schmilzt es unter Verlust seines Wassers. Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich unverändert sublimiren (vergl. die Anmerkung auf S. 520). Die weingeistige Lösung des Brucins lenkt das polarisirte Licht nach links ab.

2. Säuren neutralisirt das Brucin vollständig. Die Salze sind in Wasser leicht löslich, meist krystallisirbar, von sehr bitterem Geschmack und, ebenso wie auch das reine Alkaloid, giftig.

3. *Kalilauge*, *Natronlauge* und *kohlensaures Natron* fällen aus den Brucinsalzlösungen Brucin als weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag. Unter dem Mikroskop unmittelbar nach der Fällung betrachtet, erscheint er als aus sehr kleinen Körnchen bestehend. Beobachtet man jedoch weiter, so sieht man, dass dieselben (unter Bindung von Wasser) sich plötzlich zu Nadeln vereinigen und dass diese wiederum sich ohne Ausnahme concentrisch gruppiren. Diese Veränderung des Niederschlages lässt sich sogar schon mit unbewaffnetem Auge ganz deutlich wahrnehmen.

4. *Ammon* fällt Brucinsalze weisslich. Der am Anfange wie Oeltröpfchen aussehende Niederschlag verwandelt sich allmählich (unter Bindung von Wasser) in kleine Nadeln. Der Niederschlag verschwindet unmittelbar nach der Fällung in einem Ueberschusse des Ammons mit grösster Leichtigkeit. Nach ganz kurzer Zeit (nach längerer bei verdünnten Lösungen) krystallisirt jedoch mit Krystallwasser verbundenes Brucin aus der Lösung in kleinen, concentrisch gruppirten Nadeln heraus, ohne sich alsdann in mehr zugesetztem Ammon wieder zu lösen.

5. *Doppelt-kohlensaures Natron*, zu einer neutralen Brucinsalzlösung gesetzt, bewirkt in kurzer Zeit eine Abscheidung von mit Krystallwasser verbundenem Brucin in Gestalt seidenglänzender, concentrisch gruppirter Nadeln, welche im Ueberschusse des Fällungsmittels nicht, wohl aber in freier Kohlensäure (vergl. Strychnin) löslich sind. Saure Brucinsalzlösungen werden nicht gefällt. Erst nach langer Zeit scheidet sich, mit dem Entweichen der Kohlensäure, die oben genannte Verbindung in regelmässigen, verhältnissmässig grossen Krystallen ab.

6. Bringt man Brucin oder eine Verbindung desselben mit *concentrirter Salpetersäure* zusammen, so erhält man eine im ersten Moment hochrothe, dann gelbrothe, intensiv gefärbte Lösung, welche beim Erwärmen gelb wird. Setzt man der bis zu diesem Punkte erwärmten Flüssigkeit, gleichgültig ob concentrirt oder nach dem Verdünnen mit Wasser, Zinnchlorür oder

farbloses Schwefelammonium zu, so geht die wenig intensive, gelbe Farbe in eine höchst intensive, violette über. Aus concentrirteren Lösungen scheidet sich auch ein violetter Niederschlag ab. — Fügt man statt der angeführten Reductionsmittel Schwefelwasserstoff-Schwefelnatrium zu, so geht die anfangs auftretende violette Färbung später in Grün über (St. Cotton *).

7. Bringt man etwas Brucin mit einigen Tropfen reiner *concentrirter Schwefelsäure* zusammen, so löst es sich zu einer wenig intensiv gefärbten, rosarothen Flüssigkeit, welche später gelb wird. Bringt man es mit einer geringen Menge einer etwas *Salpetersäure enthaltenden Schwefelsäure* (Erdmann'scher Säuremischung **) zusammen, so tritt vorübergehend eine rothe, später eine gelbe Farbe auf. Die Reaction ist sehr empfindlich.

8. Mischt man eine Brucinsalzlösung mit einer möglichst säurefreien Lösung von *salpetersaurem Quecksilberoxydul*, so entsteht eine farblose Flüssigkeit. Setzt man nun das Gemisch der Wärme eines mässig geheizten Wasserbades aus, so tritt allmählich eine schöne Carminfärbung auf, welche nach und nach an Intensität zunimmt und sehr haltbar ist. Strychnin bewirkt keine Röthung. 1 Thl. Brucin lässt sich so neben 10 bis 20 Thln. Strychnin deutlich erkennen (Flückiger***).

9. Bringt man Brucin mit einer Auflösung von *vanadinsaurem Ammon* in concentrirter Schwefelsäure (1:200) zusammen, so wird die Lösung vorübergehend gelbroth, dann rothorange und bald entfärbt (Mandelin †).

10. Versetzt man die Lösung eines Brucinsalzes mit *rothem chromsaurem Kali*, so bleibt sie anfangs klar, nach einiger Zeit aber scheiden sich gelbrothe Kryställchen ab, welche sich in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe lösen.

11. Versetzt man eine Brucinsalzlösung vorsichtig mit *Chlorwasser*, so wird sie schön hellroth, setzt man Ammon zu, so geht die Farbe in ein helles Gelbbraun über.

12. Versetzt man Brucinsalzlösungen mit *Schwefelcyankalium*, so entsteht in concentrirten Lösungen sogleich, in verdünnteren nach einiger Zeit, besonders beim Reiben der Gefässwände, ein körnig krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskope erscheint derselbe in Gestalt verschiedenartig an einander gereihter, polyëdrischer Krystallkörner.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 9. 111.

**) Die Bereitung siehe Seite 526, Anmerkung *).

***) Zeitschr. f. analyt. Chem. 15. 342.

†) Daselbst 23. 236.

13. *Quecksilberchlorid* erzeugt ebenfalls einen weissen, körnigen Niederschlag, der unter dem Mikroskope als aus kleinen rundlichen Krystallkörnern bestehend erscheint.

14. *Gerbsäure* bewirkt in den Lösungen der Brucinsalze dichte, schmutzigweisse, in Essigsäure lösliche, in Salzsäure nicht lösliche Niederschläge.

15. Von den *allgemeinen Reagentien* auf Alkaloide sind Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Phosphormolybdänsäure und Kaliumwismuthjodid für Brucin die empfindlichsten *).

3. Veratrin **).

§. 240.

1. Das Veratrin, in den Veratrumarten, namentlich im Samen von Veratrum Sabadilla und in geringen Mengen in den Rhizomen von Veratrum album und Veratrum Lobelianum vorkommend, stellt ein weisses, lockeres, geruchloses Pulver dar von brennend scharfem, nicht bitterem Geschmack und höchst giftiger Wirkung. Sein Staub erregt, in geringster Menge in die Nase kommend, das heftigste Niesen. Es löst sich in Wasser nur in sehr geringer Menge, in frisch gefälltem Zustande in höherem Grade als nach dem Trocknen. Die Lösung schmeckt brennend und reagirt schwach alkalisch. Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Erhitzen, klärt sich aber wieder beim Erkalten, sofern das Erhitzen nicht längere Zeit stattgefunden hat. Das Veratrin löst sich in 2 Thln. Chloroform und in 4 Thln. Alkohol, etwas weniger leicht in Aether, Amylalkohol und Benzol und in noch geringerem Grade in Petroleumäther. Bei 115° C. schmilzt es wie Wachs und gesteht beim Erkalten alsdann zu einer gelben,

*) In Betreff weiterer Reactionen auf Brucin siehe Hager (Zeitschr. f. analyt. Chem. 11. 201), — Buckingham (daselbst 13. 235), — Dragendorff (daselbst 18. 108), — Fraude (daselbst 19. 87), — Palm (daselbst 22. 226), — Arnold (daselbst 23. 229 und 232).

**) Das officinelle Veratrin, welches man gewöhnlich unter dem Namen Veratrin versteht, ist ein inniges Gemenge zweier isomerer Alkaloide. Denselben kommt die Formel $C_{64}H_{49}NO_{18}$, — $[C_{32}H_{49}NO_9]$ zu. Eines der Alkaloide, das krystallisirte Veratrin oder Cevadin, ist krystallisirbar und in Wasser fast unlöslich, das andere, das Veratridin, ist nicht krystallisirbar und in Wasser löslich. Beide lassen sich aber nicht durch Behandeln mit Wasser trennen, da ein geringer Gehalt an Cevadin das Veratridin in Wasser unlöslich macht. Andererseits benimmt eine geringe Beimengung von Veratridin dem Cevadin die Fähigkeit zu krystallisiren (Bosetti). Die in den Text aufgenommenen Angaben beziehen sich auf das „officinelle Veratrin". In Betreff der Trennung der gemengten Alkaloide siehe E. Schmidt u. R. Köppen (Annal. d. Chem. 185. 224) und Bosetti (Pharm. Centralhalle 1883, S. 117).

durchscheinenden Masse. — Bei vorsichtigem Erhitzen lässt es sich unverändert sublimiren (vergl. die Anmerkung auf S. 520).

2. Säuren neutralisirt das Veratrin vollständig. Von den Salzen krystallisiren einige schwierig, die meisten trocknen gummiartig ein. Sie sind zum Theil in Wasser löslich und von scharfem, brennendem Geschmack.

3. *Kalilauge, Natronlauge, Ammon und einfach-kohlensaure Alkalien* bewirken in den Auflösungen der Veratrinsalze einen flockigen, weissen Niederschlag, welcher, unter dem Mikroskope unmittelbar nach der Fällung betrachtet, nicht krystallinisch ist. Nach einigen Minuten verändert derselbe jedoch seinen Zustand, und beobachtet man jetzt wieder, so sieht man anstatt des Gerinnsels, als welches der Niederschlag am Anfange erschien, hier und da kleine, aus kurzen Säulchen gebildete Krystallgruppen. Der Niederschlag ist im Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge wie von kohlensaurem Kali nicht auflöslich. Ammon nimmt in der Kälte ein wenig auf, beim Erhitzen scheidet sich die gelöste Menge wieder ab.

4. Zu *doppelt-kohlensaurem Natron und Kali* verhalten sich die Salze des Veratrins wie die des Strychnins und Brucins. Beim Kochen scheidet sich jedoch das Veratrin auch aus verdünnten Lösungen leicht ab.

5. Bringt man Veratrin mit *concentrirter Salpetersäure* zusammen, so ballt es sich zu harzartigen Klümpchen, welche sich langsam lösen. War das Veratrin rein, so ist die Lösung ungefärbt.

6. Bringt man Veratrin in *concentrirte Schwefelsäure*, so ballt es sich ebenfalls harzartig zusammen. Die Klümpchen lösen sich aber leicht zu einer wenig intensiven, gelben, anfangs grüngelb fluorescirenden Flüssigkeit, deren Farbe immer dunkler gelb wird und durch Rothgelb in ein intensives Blutroth und endlich in Purpurroth übergeht; die Farbe hält 2 bis 3 Stunden an und verschwindet dann allmählich. Beim Erwärmen tritt die rothe Farbe sofort ein.

Streut man auf die in dünner Schicht ausgebreitete gelbe Lösung des Veratrins in concentrirter Schwefelsäure ein wenig gepulverten *Zucker*, so tritt bald — durch Wasseranziehung — eine dunkelgrüne, allmählich intensiv blaue Färbung auf, die nach und nach verblasst (Weppen*). Durch Anhauchen wird das Eintreten der grünen Färbung beschleunigt. Die Reaction tritt auch sehr schön ein, wenn man 1 Thl. Veratrin mit 6 Thln. Zucker (Beckurts), nicht mit viel weniger oder viel mehr (R. Otto) zerreibt und dann nicht zu viel concentrirte Schwefelsäure zumischt.

---

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 454.

7. Löst man Veratrin in *concentrirter Salzsäure*, so erhält man eine farblose Flüssigkeit, welche bei längerem Kochen allmählich eine röthliche und endlich eine intensiv rothe, beim Stehen nicht verschwindende Färbung annimmt. Die Reaction ist sehr empfindlich (Trapp).
8. *Schwefelcyankalium* erzeugt nur in concentrirten Lösungen der Veratrinsalze einen flockig-gelatinösen Niederschlag.
9. Versetzt man eine Veratrinsalzlösung mit nicht zu wenig *Chlorwasser*, so färbt sie sich intensiv gelb, bei Zusatz von Ammon wird die Farbe nicht wesentlich verändert.
10. Von den *allgemeinen Reagentien* auf Alkaloide sind Phosphormolybdänsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid und Gerbsäure für Veratrin die empfindlichsten *).

4. Atropin, $C_{34}H_{23}NO_6$, — $[C_{17}H_{23}NO_3]$.

§. 241.

1. Das Atropin, in allen Theilen der Tollkirsche (Atropa Belladonna) und des Stechapfels (Datura Strammonium) neben Hyoscyamin (Ladenburg, E. Schmidt) vorkommend, stellt farblose, glänzende Säulchen und Nadeln dar. Es ist geruchlos, von widrig bitterem, lang anhaltendem Geschmack. Bei 115 bis 115,5° C. schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche erkaltend krystallinisch erstarrt; bei 140° C. verflüchtigt es sich theilweise unzersetzt. Das Atropin löst sich schwer in kaltem, etwas leichter in kochendem Wasser. Die Lösung reagirt alkalisch; beim Sieden derselben verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen etwas Atropin. In Alkohol löst sich das Atropin leicht. Die Lösung ist optisch inactiv (Poehl). In Chloroform und Amylalkohol löst sich das Atropin sehr leicht, schwieriger in Aether und Benzol, kaum in Petroleumäther.
2. Das Atropin verbindet sich mit Säuren zu Salzen, die zum Theil, namentlich wenn sie sauer sind, nicht oder nur schwierig krystallisiren.

Die Salze lösen sich leicht in Wasser und Weingeist, aber nicht oder fast nicht in Aether, Benzol und Amylalkohol. Die wässerige Lösung der Atropinsalze färbt sich bei längerem Erhitzen dunkel.

---

*) In Betreff weiterer Reactionen auf Veratrin siehe Buckingham (Zeitschr. f. analyt. Chem. 13. 235), — Godeffroy (daselbst 16. 244), — Jorissen (daselbst 19. 359), — Rossbach, Wirkung auf Infusorien (daselbst 21. 482), — Arnold (daselbst 23. 231 und 234).

3. Das Atropin und die Atropinsalze wirken narkotisch giftig. Sie erweitern, in ein Auge gebracht, die Pupille für ziemlich lange Zeit. (Dieselbe Wirkung zeigt jedoch auch das Hyoscyamin. Sie tritt bei diesem etwas später ein, ist aber nachhaltiger als bei Atropin.)
4. *Kalilauge*, *Natronlauge* und *einfach-kohlensaure fixe Alkalien* fällen aus concentrirten wässerigen Lösungen der Atropinsalze einen Theil des Atropins. Der anfangs pulverige Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Fällungmittels nicht leichter als in Wasser auf. Bei längerem Stehen wird er krystallinisch. *Ammon* fällt gleichfalls, im Ueberschuss desselben löst sich der Niederschlag auf. In Berührung mit fixen Alkalien oder auch mit Barytwasser wird das Atropin in der Kälte langsam, in der Hitze rasch, unter Bildung von Atropasäure und Tropin zersetzt.
5. *Kohlensaures Ammon* und *zweifach-kohlensaure Alkalien* fällen die Lösungen der Atropinsalze nicht.
6. *Goldchlorid* fällt aus der wässerigen Lösung der Atropinsalze eine Verbindung von salzsaurem Atropin mit Goldchlorid in Gestalt eines gelben, allmählich krystallinisch werdenden Niederschlages. Die Verbindung stellt kleine, glanzlose Blättchen dar, welche bei 135 bis 137° C. schmelzen (Ladenburg).
7. *Gerbsäure* bewirkt in der wässerigen Lösung der Atropinsalze einen weissen, käsigen, in Ammon wie in Salzsäure löslichen Niederschlag.
8. Erwärmt man Atropin mit concentrirter *Schwefelsäure*, bis schwache Bräunung eintritt, und fügt etwas Wasser hinzu, so entwickelt sich während des Aufschäumens ein süsslicher, an Schlehenblüthen erinnernder Geruch. Fügt man zur heissen Mischung ein Körnchen rothes chromsaures Kali, so erinnert der nun auftretende Geruch an den der Blüthen von Spiraea ulmaria; erwärmt man weiter, so ähnelt derselbe dem des Bittermandelwassers (Guglielmo, Pfeiffer).

   Der für das Atropin charakteristische Blumengeruch lässt sich auch in der Weise erhalten, dass man auf einige Chromsäurekrystalle etwas Atropin bringt und so lange gelinde erwärmt, bis die Chromsäure in Folge beginnender Reduction grüne Farbe annimmt (Brunner).
9. Uebergiesst man Atropin oder ein Atropinsalz mit ein wenig rauchender *Salpetersäure*, lässt auf dem Wasserbade eintrocknen und fügt nach dem Erkalten einen Tropfen einer Lösung von *Kalihydrat* in absolutem Alkohol zu, so erfolgt eine für Atropin charakteristische violette Färbung, welche bald in eine rothe übergeht (Vitali).
10. Bringt man auf einer weissen Porzellanunterlage Atropin mit *concentrirter Schwefelsäure* zusammen und rührt in die Mischung

einige Kryställchen von *salpetrigsaurem Kali*, so färbt sich die Mischung tiefgelb bis orange. Fügt man jetzt einige Tropfen einer Lösung von Kalihydrat in Alkohol zu, so wird die Mischung prachtvoll rothviolett und dann bald blassrosa (Arnold).

11. *Pikrinsäure* wirkt auf die im Handel vorkommenden Atropine verschieden. In der Lösung des englischen Atropinsulfats entsteht eine durch amorphe Tröpfchen verursachte Trübung. Nach dem Erwärmen bis zur Lösung der Trübung und nach dem Erkalten bilden sich schöne rectanguläre Krystallplättchen. Das deutsche Atropinsulfat dagegen gibt mit Pikrinsäure sofort eine im Wesentlichen krystallinische und nur in geringerem Umfange eine amorphe Trübung. Die Kryställchen sind auch rectanguläre Plättchen (Hager *).
12. Von den *allgemeinen Reagentien* auf Alkaloide sind Phosphormolybdänsäure und Jodjodkalium für Atropin die empfindlichsten **).

Zusammenstellung und Bemerkungen.

§. 242.

Das Strychnin lässt sich von Brucin, Veratrin und Atropin durch kalten absoluten Alkohol trennen, in dem es unlöslich ist, während sich die letzteren darin leicht lösen. Von Brucin kann man Strychnin auch mittelst chromsauren Kalis trennen. Man bringt zu dem Zwecke die Alkaloide in eine möglichst concentrirte, schwach essigsaure Lösung und setzt chromsaures Kali zu. Es scheidet sich alsdann fast alles Strychnin als chromsaures Salz aus, während das Brucin gelöst bleibt (R. Otto). Erkennen kann man das Strychnin am besten an der Reaction mit Schwefelsäure und den oben angeführten Oxydationsmitteln ***),

*) Dessen Commentar zur Pharmakop. German. ed. altera 1. 422. Hager schliesst aus diesem Verhalten wie aus dem der verschiedenen Atropinsulfate zu Jodjodkalium, dass das officinelle Atropin aus zwei verschiedenen Alkaloiden bestehe. Nach Pöhl verhält sich Pikrinsäure gegen reine Atropinsalze indifferent (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18. 629).

**) In Betreff weiterer Reactionen auf Atropin siehe Godeffroy (Zeitschr. f. analyt. Chem. 16. 244), — Rossbach, Wirkung auf Infusorien (daselbst 21. 482), — Vitali (daselbst 21. 581), — Palm (daselbst 22. 226).

***) Der einzige Körper, der sich ausser dem Curarin (s. o.) in dieser Beziehung noch einigermaassen ähnlich verhält, ist das Anilin. A. Guy machte jedoch darauf aufmerksam, dass dasselbe, mit Schwefelsäure und Oxydationsmitteln behandelt, erst eine blassgrüne, allmählich dunkler werdende, dann erst eine prächtig blaue Farbe annimmt, welche sich lange Zeit erhält und zuletzt in Schwarz übergeht. Brucin stört die Farbenreaction des Strychnins mit concentrirter Schwefelsäure und chromsaurem Kali dann nicht, wenn man die schwefelsaure Lösung der Alkaloide zunächst mit etwas Salpetersäure versetzt, die erste Farbenreaction des Brucins abblassen lässt und dann erst das rothe chromsaure Kali hinzufügt.

sowie an seiner unter dem Mikroskope zu beobachtenden Krystallform, wenn es durch Alkalien gefällt wurde, oder endlich an der Form der durch Schwefelcyankalium oder Quecksilberchlorid entstehenden Niederschläge. — Brucin und Veratrin lassen sich von Atropin trennen, indem man die alkalisch gemachte Lösung mit Petroleumäther schüttelt (Dragendorff). Es nimmt derselbe das Brucin und Veratrin, nicht aber das Atropin auf. Durch Schütteln der vom Petroleumäther getrennten wässerigen Flüssigkeit mit Aether kann man dann das Atropin in eine ätherische Lösung überführen. Brucin und Veratrin lassen sich nicht gut von einander trennen, wohl aber neben einander erkennen. Zu diesem Behufe wählt man für Brucin am besten die Reactionen mit Salpetersäure und Zinnchlorür oder Schwefelammonium, oder auch die Beobachtung der Krystallform des in Brucinsalzlösungen durch Ammon entstehenden Niederschlages. — Um Veratrin von Brucin wie auch von allen anderen abgehandelten Alkaloiden zu unterscheiden, genügt es, sein Verhalten in der Wärme, welches keines der anderen mit ihm theilt, sowie auch seine Form, wenn es durch Alkalien gefällt wird, zu beobachten. Um es neben Brucin zu erkennen, wählt man die Reaction mit concentrirter Schwefelsäure oder mit Salzsäure.

C. Eigenschaften und Reactionen einiger stickstofffreier, den Alkaloiden nahe stehender Körper.

Den abgehandelten Alkaloiden wollen wir endlich noch, obgleich sie nicht in diese Classe chemischer Verbindungen gehören, das Salicin, Digitalin und Pikrotoxin an die Seite stellen.

§. 243.

1. Salicin, $C_{26}H_{18}O_{14}$, — [$C_{13}H_{18}O_7$].

1. Das Salicin, in der Rinde und den Blättern der meisten Weiden- und einiger Pappelarten vorkommend, erscheint entweder in weissen, seidenglänzenden Nadeln und Blättchen, oder, wenn diese sehr fein und klein sind, als seidenglänzendes Pulver. Es schmeckt bitter. In kaltem Wasser und kaltem Alkohol löst es sich etwas schwierig, leicht aber in Siedhitze, in Aether ist es unlöslich, in Kalilauge wie in Eisessig ist es löslich. Es schmilzt bei 198° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.
2. Das Salicin wird fast durch kein Reagens in der Art gefällt, dass es in dem Niederschlage noch als solches vorhanden wäre, nur *Bleiessig* fällt aus concentrirter, heisser, wässeriger Lösung weisses Salicinbleioxyd.

. Bringt man Salicin mit *concentrirter Schwefelsäure* zusammen, so färbt es sich intensiv blutroth, indem es sich harzartig zusammenballt. Die Schwefelsäure selbst färbt sich anfangs nicht. Die Lösung erfolgt nur langsam und in dem Maasse als sie stattfindet, färbt sich dann auch die Säure roth.

. Versetzt man eine wässerige Salicinlösung mit *verdünnter Schwefelsäure* oder mit *Salzsäure* und kocht kurze Zeit, so trübt sich unter Bildung von Traubenzucker die Flüssigkeit plötzlich und setzt einen weissen, sich flockig zusammenballenden Niederschlag ab (Saliretin). Setzt man der gefällten Flüssigkeit 1 bis 2 Tropfen chromsaures Kali zu und kocht, so färbt sich das Saliretin lebhaft rosenroth, während gleichzeitig der angenehme und charakteristische Geruch des Salicyl-Aldehyds auftritt. Nimmt man das Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und chromsaurem Kali in einem kleinen Destillationsapparate vor, dessen Vorlage ein wenig Wasser enthält, so lässt sich in deren Inhalt das Salicyl-Aldehyd leicht nachweisen, indem man einen Tropfen neutrale Eisenchloridlösung zufügt, welche eine intensiv violette Färbung hervorruft (Parrot).

. *Eisenchlorid* färbt die Lösungen des Salicins kaum etwas bräunlich, beim Kochen entfärbt sich die Flüssigkeit unter Bildung eines ockergelben Niederschlages.

. Bringt man Salicin in eine mit überschüssigem Ammon und etwas Kali- oder Natronlauge versetzte Lösung von *salpetersaurem Silberoxyd* und erhitzt, so bildet sich durch Silberreduction ein schöner Silberspiegel. Andere Glycoside, Mannit und Rohr- wie Traubenzucker liefern dieselbe Reaction (E. Salkowski).

. Befeuchtet man ein wenig Salicin mit wenigen Tropfen einer Lösung reinen *Chlorzinks* in verdünnter Salzsäure (0,1 Grm. geschmolzenes Chlorzink, 3 CC. rauchende Salzsäure, 3 CC. Wasser) und lässt auf dem Wasserbade eintrocknen, so erhält man einen intensiv violettrothen Rückstand (A. Jorissen).

. Salicin sättigt *Säuren* nicht und verbindet sich nicht mit denselben.

§. 244.

2. Digitalin.

.. Die unter dem Namen Digitalin im Handel vorkommenden Präparate sind in ihren Eigenschaften ganz verschieden. Sie bestehen aus Gemengen der wirksamen Bestandtheile der Digitalis purpurea und deren Zersetzungsproducten. Schmiedeberg führt namentlich folgende an: Digitoxin (sehr giftig), Digitalin im engeren Sinne und Digitaleïn (beide giftig), Digitonin (schwach wirkend *). Andere Forscher gelangten zu abweichenden Resultaten,

*) N. Rep. Pharm. 24. 89, — Chem. Centralbl. 1875. 262, woselbst auch die
weiteren Eigenschaften der einzelnen Substanzen nachgesehen werden können.

so dass die Untersuchung der wirksamen Bestandtheile der Digitalis noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden kann. Die Gemengtheile sind in den Digitalinen des Handels in ganz verschiedenen Verhältnissen vorhanden. sie sind stickstofffrei und gehören zu den Glycosiden oder den Bitterstoffen.

2. Für praktische Zwecke sind namentlich zwei im Handel vorkommende Digitalinsorten ins Auge zu fassen, nämlich das deutsche, in Wasser lösliche, und das französische, in Wasser wenig lösliche, welche beide ähnliche physiologische Wirkung zeigen. — Das deutsche Digitalin ist ein nach den meisten Angaben amorphes, nach R. Otto unter dem Mikroskope krystallinisch erscheinendes Pulver. welches sich in kaltem Wasser zu einer neutralen, trüben, bitteren, beim Schütteln stark schäumenden Flüssigkeit löst. Weingeist und Amylalkohol lösen es ganz, Aether, Benzol und Chloroform theilweise, Petroleumäther nicht. — Das französische (Nativelle'sche) Digitalin stellt feine, lockere, zu Bündeln vereinigte Nadeln von neutraler Reaction dar. Es entwickelt nur langsam bitteren Geschmack, löst sich in Wasser kaum, in Aether und Benzol nicht, in Chloroform und in Weingeist leicht. Etwas abweichende Eigenschaften zeigt das französische Digitalin von Homolle. Es bildet weisse oder gelblichweisse Warzen oder Schuppen von neutraler Reaction und sehr bitterem Geschmacke, löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol von 90 Procent, aber schwer in Aether. — Nach Durchtränken mit Eisessig lösen sich bei Wasserzusatz alle Digitaline (Dragendorff*).

3. Schüttelt man eine mit Hülfe von Eisessig angefertigte Lösung von käuflichem Digitalin bei 35° C. mit *Chloroform* aus, so erhält man die wirksamen Bestandtheile desselben, oder wenigstens deren grössten Theil, im Chloroform. Sie bleiben zurück, wenn man das Chloroform mit Wasser auswäscht, filtrirt**) und bei etwa 30° C. verdunsten lässt.

4. Behandelt man käufliches Digitalin oder den in 3. beim Verdunsten des Chloroformauszuges erhaltenen Rückstand mit *concentrirter Schwefelsäure*, oder auch mit dem Di- oder Trihydrat der Schwefelsäure, was bei Anwesenheit fremder organischer Substanzen vorzuziehen ist (Dragendorff), und fügt mittelst eines Glasstabes 1 bis 2 Tropfen *Bromlösung* hinzu, so tritt beim Umrühren eine charakteristische***), mehr oder weniger reine Purpurfärbung

*) Dessen gerichtlich-chem. Ermittelung von Giften, 2. Aufl. (St. Petersburg bei Schmitzdorff, 1876), S. 274.

**) Erscheint die Chloroformlösung mucilaginös, so setzt man vor dem Filtriren einige Tropfen absoluten Alkohol zu.

***) Delphinin zeigt ein ähnliches Verhalten; es geht dies aber beim Schütteln einer sauren Lösung mit Chloroform nicht oder doch nur spurenweise in die Chloroformlösung über.

ein*). — Als Bromlösung empfiehlt Dragendorff eine aus 1 Thl. Kalihydrat und 5 Thln. Wasser bereitete Lauge, welcher so viel Brom zugesetzt ist, dass die Flüssigkeit gerade dauernd gelb erscheint.

Diese zuerst von Grandeau angegebene und von J. Otto (welcher Bromwasser anwandte), Dragendorff u. A. bestätigte Reaction ist sehr empfindlich und tritt nach den Versuchen des letzteren noch bei 0,0002 Grm. käuflichem Digitalin sehr deutlich ein.

5. Ausser auf die in 4. besprochene Reaction ist bei gerichtlichchemischen Untersuchungen namentlich auch auf die *physiologischen Wirkungen* des in 3. beim Verdunsten des Chloroformauszuges bleibenden Rückstandes zu achten (Dragendorff**).

§. 245.

3. Pikrotoxin, $C_{30}H_{16}O_{12}$, — [$C_{15}H_{16}O_6$ ***)].

1. Das Pikrotoxin, der giftige Stoff der Kokkelskörner, der Früchte von *Menispermum Cocculus L.*, stellt weisse, glänzende, vierseitige Säulchen oder Nadeln dar. Es ist geruchlos, sehr bitter, narcotisch giftig, schmilzt bei 199 bis 200° C. und liefert dann brenzliche Dämpfe.

2. Das Pikrotoxin ist neutral. Es löst sich etwas schwer in kaltem Wasser, leichter dagegen in siedendem; aus der Lösung krystallisirt es beim Abkühlen und Verdunsten in Nadeln. Heisser Weingeist löst es sehr leicht. Die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zur seidenglänzenden Masse, verdünntere Lösungen hinterlassen beim Verdunsten seidenglänzende Nadeln. — In Aether löst sich das Pikrotoxin schwer, in Chloroform, Amylalkohol und Eisessig dagegen ziemlich leicht. Beim Ausschütteln seiner sauren Lösung mit Aether, Chloroform oder Amylalkohol (nicht dagegen mit Benzol oder Petroleumäther) geht das Pikrotoxin in die genannten Lösungsmittel über. Beim Ausschütteln alkalischer Flüssigkeiten dagegen wird es nicht oder nur spurenweise vom Aether, Chloroform oder Amylalkohol aufgenommen. Die Aether-

---

*) Ein abweichendes Verhalten beobachtete jedoch Flückiger bei Nativelle'-…em krystallisirtem Digitalin (Pharmac. Centralhalle 1873, 275).

**) Dessen Beiträge zur gerichtlichen Chemie einzelner organischer Gifte. St. Peters-…rg bei H. Schmitzdorff, 1872, S. 34.

***) v. Barth u. Kretschy (Zeitschr. f. analyt. Chem. 19. 360 u. 21. 582). …selben isolirten aus dem käuflichen Pikrotoxin noch zwei andere Körper, Pikrotin …d Anamirtin. Bestritten wird die Richtigkeit obiger Formel und das Vorkommen … letztgenannten Körper im käuflichen Pikrotoxin von Paterno u. Oglialoro, …wie von E. Schmidt u. Löwenhardt (daselbst 21. 581).

lösung hinterlässt verdunstend das Pikrotoxin pulverig oder schuppig-krystallinisch.

3. *Säuren* neutralisirt das Pikrotoxin nicht, sie erhöhen auch — mit Ausnahme der Essigsäure — seine Löslichkeit in Wasser nicht.
4. *Ammon*, *Kali*- oder *Natronhydrat* lösen das Pikrotoxin reichlich. Säuren, selbst Kohlensäure, scheiden es aus den concentrirten Lösungen wieder ab. Es hat also das Pikrotoxin eher den Charakter einer Säure als den einer Base. Die Lösungen des Pikrotoxins in Kali- oder Natronlauge färben sich beim Erhitzen gelb bis gelbroth.
5. Bringt man Pikrotoxin mit *concentrirter Schwefelsäure* zusammen, so löst es sich mit saffrangelber Farbe, fügt man jetzt eine Spur *doppeltchromsaures Kali* zu, so entsteht eine violettrothe Farbenreaction, die aber schliesslich in Apfelgrün übergeht (Köhler).
6. Zerreibt man käufliches trockenes Pikrotoxin mit der dreifachen Menge *Salpeter*, durchfeuchtet mit *Schwefelsäure* und übergiesst dann mit sehr starker Natronlauge im Ueberschuss, so färbt sich die Masse wie die entstehende Lösung ziegelroth. Die Färbung verschwindet allmählich wieder (Langley). Dragendorff hat die Reaction in folgender Weise modificirt. Man durchfeuchtet das Pikrotoxin mit wenig concentrirter *Salpetersäure*, erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Rückstand trocken geworden, befeuchtet denselben mit möglichst wenig concentrirter *Schwefelsäure* und übergiesst dann mit überschüssiger starker Natronlauge. 0,1 Mgrm. lieferte so noch schwache Rothfärbung. — Es bleibt vor der Hand unentschieden, ob auch das reine Pikrotoxin, wie es v. Barth und Kretschy darstellten, die Reaction zeigt; bei einem von Langley gereinigten Präparat trat sie nicht mehr ein.
7. Versetzt man eine etwas Natron- oder Kalihydrat enthaltende Pikrotoxinlösung mit einer Lösung von *weinsteinsaurem Kupferoxydkali* (Fehling'scher Lösung) und erwärmt gelinde, so scheidet sich Kupferoxydul aus.
8. *Jodjodkalium*, *Pikrinsäure*, *Gerbsäure*, *Goldchlorid* und *Platinchlorid* fällen Pikrotoxinlösungen nicht, durch *Bleiessig* wird es aber aus seiner ammoniakalischen Lösung ausgefällt (Palm)*).

D. Systematischer Gang zur Auffindung der abgehandelten Alkaloide sowie des Salicins, Digitalins und Pikrotoxins.

Bei der Aufstellung der im Folgenden unter a. und b. zu beschreibenden Gänge wurde vorausgesetzt, dass man eins oder mehrere der

*) In Betreff der Nachweisung des Pikrotoxins mittelst physiologischen Experiments vergleiche Dragendorff (dessen Beiträge zur gerichtl. Chem. St. Petersburg bei Wienecke, 1884, S. 49).

f. Ist dagegen das Ausschütteln der sauren wässerigen Flüssigkeit mit Aether nicht genügend bewerkstelligt worden, so ist der beim Verdunsten des aus der alkalischen Lösung erhaltenen Aetherauszuges erhaltene Rückstand oft noch nicht rein genug, um direct untersucht werden zu können. Man löst ihn dann in Wasser, welches mit ein wenig verdünnter Schwefelsäure angesäuert worden ist, filtrirt, wenn nöthig, und schüttelt die saure Lösung wiederholt mit Aether aus (die so erhaltene Aetherlösung kann Reste von Digitalin und Pikrotoxin enthalten und ist wie die in c. erhaltene zu behandeln), dann versetzt man die wässerige Lösung — nachdem man sie durch gelindes Erwärmen von gelöstem Aether befreit hat — mit Kali- oder Natronlauge bis zum entschiedenen Vorwalten und schüttelt wiederholt und unter den in d. angegebenen Vorsichtsmaassregeln mit Aether, bis der letzte Auszug beim Verdampfen keinen Rückstand mehr hinterlässt. Die Aetherauszüge lässt man, wie es in d. vorgeschrieben, verdunsten und verfährt mit dem nun reinen Alkaloid-Rückstande nach e.*), die wässerige alkalische Lösung aber, welche Reste von Morphin enthalten kann, vereinigt man mit der in d. erhaltenen.

g. Die in d., eventuell in d. und f., erhaltene wässerige alkalische Flüssigkeit, in der anwesendes Morphin ganz oder zum grössten Theil enthalten sein muss, befreit man zunächst durch gelindes Erhitzen von dem darin gelösten Aether, versetzt sie mit Salzsäure bis zur sauren Reaction, dann mit Ammon bis zum Vorwalten, unmittelbar darauf mit reinem Amylalkohol und schüttelt **). Da sich das Morphin in erwärmtem Amylalkohol wesentlich leichter löst als in kaltem, so ist es zweckmässig, die Flasche durch Eintauchen in warmes Wasser zu erwärmen.

*) Für den Fall, dass Strychnin auf diesem Wege noch immer nicht vollkommen rein erhalten werden sollte, empfiehlt Fr. Janssens (Zeitschr. f. analyt. Chem. 4. 48), die Lösung desselben in verdünnter Weinsteinsäure, in welcher noch fremde Substanzen vorhanden sind, unter Umrühren mit so viel fein gepulvertem doppelt-kohlensaurem Natron zu versetzen, dass die Flüssigkeit nur noch durch freie Kohlensäure sauer ist. Scheidet sich dabei irgend ein Niederschlag aus, so filtrirt man denselben sofort durch ein rasch filtrirendes Filter ab. Das Strychnin bleibt durch Vermittelung der freien Kohlensäure gelöst und schlägt sich erst nieder, wenn man das Filtrat zum Kochen erhitzt und theilweise eindampft. Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und ausgewaschen ist, löst man ihn in einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 200) auf, fügt kohlensaures Kali im Ueberschuss zu, schüttelt wiederholt mit der sechsfachen Menge Aether und lässt diesen verdunsten. Chloroform ist dem Aether zum Ausschütteln der alkalischen Lösung vorzuziehen.

**) Der von Stas zur Extraction der Alkaloide empfohlene Aether ist von L. v. Uslar und J. Erdmann (Annal. d. Chem. u. Pharm. 120. 121, u. 122. 360) ganz durch Amylalkohol ersetzt worden. Es empfiehlt sich aber am meisten, beide Extractionsmittel, so wie es in dem mitgetheilten Verfahren vorgeschrieben, nach einander anzuwenden.

Nachdem man die Amylalkoholschicht von der Wasserlösung mittelst eines Scheidetrichters getrennt hat, wiederholt man das Ausschütteln der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Amylalkohol. Man lässt nun die vereinigten, durch Absitzen und Filtriren von Wasser ganz befreiten Amylalkoholauszüge verdampfen und prüft den Rückstand, falls ein solcher bleibt, auf Morphin. Wäre dasselbe noch nicht rein genug, so reinigt man es durch Auflösen in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Filtriren, Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit warmem Amylalkohol, Versetzen der wässerigen Lösung mit Ammoniak und Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Amylalkohol. Beim Verdunsten des so dargestellten, ganz von Wasser befreiten Amylalkoholauszuges bleibt es alsdann rein zurück und ist nach §. 233 weiter zu prüfen.

h. Die in c., beziehungsweise in c. und f., beim Ausschütteln der sauren wässerigen Lösungen mit Aether erhaltenen Auszüge sind jetzt noch auf Digitalin und Pikrotoxin zu prüfen. Sie enthalten auch färbende Stoffe etc. und es sind diese namentlich in den ersten Aetherauszügen enthalten. Es ist daher zweckmässig, dem Rathe Otto's folgend, die stark gefärbten und die wenig gefärbten Aetherauszüge gesondert verdunsten zu lassen und die Rückstände gesondert weiter zu untersuchen. Man befeuchtet sie mit Eisessig, erwärmt mit Wasser und filtrirt die Lösung von den meist harzartige Beschaffenheit zeigenden Rückständen ab. Man entzieht alsdann der sauren Lösung durch Ausschütteln mit Chloroform etwaiges Pikrotoxin und Digitalin. Etwaige Spuren von Atropin aber, welche (vergl. §. 247. 1.) hier zugegen sein könnten, erhält man schliesslich durch Uebersättigen der vom Chloroform getrennten sauren wässerigen Flüssigkeit mit Ammon und Ausschütteln mit Benzol. Beim vorsichtigen Verdunsten des Benzol- und des Chloroformauszuges bleiben dann die in denselben enthaltenen Stoffe zurück und sind weiter zu untersuchen.

2. Methode von Dragendorff*).

§. 249.

Die von Dragendorff ausgearbeitete und von demselben allmählich mehr und mehr vervollkommnete Methode umfasst eine sehr grosse Reihe von Alkaloiden und nimmt auch auf viele andere organische

---

*) Die gerichtlich-chemische Ermittelung von Giften, 2. Aufl., St. Petersburg bei *Schmitzdorff*, 1876, S. 141 ff.

Substanzen Rücksicht. Ich gebe dieselbe im Folgenden in ihren Grundzügen und angewendet auf die hier in Betracht gezogenen Alkaloide etc. Ich schicke voraus, dass man Sorge tragen muss, die zum Ausschütteln verwandten Flüssigkeiten, welche am zweckmässigsten mittelst einer m. Glashahn versehenen Bürette abgeschieden werden, frei von allem Wasser zur Verdunstung zu bringen und diese bei entsprechend niederer Temperatur vorzunehmen. Die Methode umfasst folgende Operationen:

a. Extraction mit Wasser unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zu deutlich saurer Reaction bei 40 bis 50° C.

b. Concentriren der wässerigen Auszüge bis zur Syrupconsistenz, 24 Stunden lang fortgesetztes Maceriren mit 3 bis 4 Vol. Alkohol bei 30°, Abkühlen und Filtriren, Auswaschen mit Weingeist von 70 Volumprocent.

c. Abdestilliren des Weingeistes, Filtriren des ganz erkalteten, nöthigenfalls mit etwas Wasser verdünnten Destillationsrückstandes.

d. Ausschütteln der sauren, wässerigen Lösung mit Petroleumäther. (In diesen Auszug geht von den hier berücksichtigten Alkaloiden etc. keines über.)

e. Ausschütteln der sauren, wässerigen Lösung mit Benzol. Reinigung des Benzolauszuges durch Schütteln mit Wasser.
In die Benzollösung geht über: Digitalin (im engeren Sinne), ferner Spuren von Veratrin.

f. Ausschütteln der sauren, wässerigen Lösung mit Chloroform. Hierdurch werden gelöst: Narcotin, Cinchonin*), Pikrotoxin, Digitaleïn, ferner Spuren von Brucin und Veratrin.

g. Ausschütteln der vom Chloroform getrennten sauren, wässerigen Flüssigkeit mit Petroleumäther, um den Rest des Chloroforms zu entfernen.

h. Uebersättigen der wässerigen Lösung mit Ammon, Ausschütteln der ammoniakalischen Flüssigkeit mit (über Oel rectificirtem) Petroleumäther in der Kälte und Abheben des letzteren erst nach längerem Stehen.
In den Petroleumäther gehen dann über: Coniin und Nicotin, sowie kleine Mengen von Strychnin, Brucin, Veratrin und Chinin.

i. Ausschütteln der ammoniakalischen, wässerigen Lösung mit Benzol. (Erscheint die Benzolschicht gallertartig, so entfernt man zunächst das Wasser, mischt dem Benzol einige Tropfen absoluten Alkohol zu und filtrirt.)
An das Benzol werden abgegeben: Strychnin, Brucin, Chinin, Cinchonin, Atropin, Veratrin und die Reste des Narcotins.

---

*) Nach meinen Versuchen wird kein Cinchonin gelöst.

k. Ausschütteln der ammoniakalischen, wässerigen Lösung mit Chloroform.

Hierdurch werden extrahirt: die Reste des Cinchonins und geringe Mengen Morphin.

l. Ausschütteln der ammoniakalischen, wässerigen Lösung mit Amylalkohol.

Man erhält in Lösung: Morphin und Salicin.

m. Austrocknen der ammoniakalischen, wässerigen Flüssigkeit unter Zusatz von Glaspulver, Extraction des trockenen Rückstandes mit Chloroform.

Für die hier in Betracht kommenden Körper ist diese Operation nicht erforderlich, weil keiner derselben mehr zurückgeblieben ist.

Man erkennt leicht, dass die auf Ausschüttelung beruhenden Methoden in mannigfachster Weise modificirt und — wenn es sich um genauer präcisirte Aufgaben handelt, z. B. um die Nachweisung des Morphins im Harn oder um die Auffindung des Strychnins in einer Speise — sehr vereinfacht werden können. Solche Modificationen sind daher in grosser Zahl empfohlen worden, doch muss ich in Betreff derselben auf meine Zeitschrift für analytische Chemie verweisen. Hier will ich nur noch einige Methoden anführen, welche auf ganz anderen Grundlagen beruhen.

3. Methode von Sonnenschein*).

§. 250.

Man zieht die zu untersuchenden Substanzen mit Wasser aus, welches mit Salzsäure stark angesäuert worden ist, verdampft den Auszug bei 30° C. bis zur Consistenz eines dünnen Syrups, verdünnt mit Wasser, lässt längere Zeit abkühlen, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Phosphormolybdänsäure. Nach längerem Absitzen filtrirt man den alle Alkaloide (nicht aber Digitalin, Pikrotoxin und Salicin) enthaltenden Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser aus, dem etwas Phosphormolybdänsäure und Salpetersäure zugesetzt worden, und spült ihn in einen Kolben. Nachdem man Barythydrat bis zur alkalischen Reaction zugefügt hat, verbindet man den Kolben mittelst eines Kühlapparates mit einer etwas Salzsäure enthaltenden Vorlage sammt Péligot'scher Röhre und erhitzt längere Zeit zum Sieden. Ammoniak und flüchtige

*) Dessen Handbuch der gerichtlichen Chemie, zweite Auflage, bearbeitet von *Classen*, Berlin, bei Hirschwald, 1881, S. 312.

Basen entweichen dann und werden in der Vorlage an Salzsäure gebunden. Man fällt nun im Destillationsrückstande den Ueberschuss des Barythydrats durch Kohlensäure, verdampft zur Trockne, behandelt mit starkem Alkohol, filtrirt und lässt das Filtrat verdunsten. Sind die zurückbleibenden Alkaloide noch nicht rein genug, so sind sie nach einer der aus §. 248 oder §. 249 zu ersehenden Methoden zu reinigen. Ist Leim zugegen, welcher auch durch Phosphormolybdänsäure gefällt wird, so dürfte es geeignet sein, die unreinen Alkaloide in Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure zu lösen und eine Trennung durch Dialyse (nach Methode 4) vorzunehmen.

4. Abscheidung durch Dialyse.

§. 251.

Das in §. 8 beschriebene, von Graham in die Wissenschaft eingeführte dialytische Verfahren kann auch mit Vortheil zur Abscheidung von Alkaloiden aus Speisebrei, Eingeweiden etc. angewandt werden. Man säuert mit Salzsäure an und bringt in den Dialysator. Die Alkaloide, als Krystalloidsubstanzen, durchdringen die Membran und finden sich nach 24 Stunden grösstentheils in der äusseren Flüssigkeit. Je nach Umständen kann aus der durch Abdampfen eingeengten Lösung das Alkaloid unmittelbar gefällt oder nach einer der zuvor beschriebenen Methoden noch weiter gereinigt werden.

5. Methode, welche Graham und A. W. Hofmann anwandten, um Strychnin im Bier nachzuweisen*).

§. 252.

Diese Methode, welche sich auf die schon früher bekannte Thatsache stützt, dass eine Strychninsalzlösung, mit Thierkohle geschüttelt, ihr Strychnin an die Kohle abgibt, wird sich ohne Zweifel auch zur Auffindung anderer Alkaloide anwenden lassen. Sie wird folgendermaassen ausgeführt:

Man schüttelt die auf Strychnin zu untersuchende wässerige, neutrale oder schwach saure Flüssigkeit mit Thierkohle (Graham und Hofmann wandten auf das Liter Flüssigkeit 30 Grm. an), lässt 12 bis 24 Stunden unter von Zeit zu Zeit wiederholtem Aufschütteln stehen, filtrirt ab, wäscht die Kohle zweimal mit Wasser aus und kocht sie sodann mit Weingeist von 80 bis 90 Proc., und zwar mit etwa viermal

*) Annal. der Chem. und Pharm. 83. 39.

so viel als man Kohle genommen hatte, eine halbe Stunde lang, indem man das Verdampfen des Weingeistes durch eine geeignete Vorrichtung verhindert. Den von der Kohle heiss abfiltrirten Weingeist destillirt man ab, setzt zum bleibenden wässerigen Rückstande etwas Kalilauge, schüttelt mit Aether (besser noch mit Chloroform) und trennt das Lösungsmittel von der wässerigen Flüssigkeit. Beim freiwilligen Verdunsten hinterlässt dasselbe das Strychnin in einem hinlänglichen Grade von Reinheit, so dass es durch Reagentien leicht weiter geprüft werden kann (s. §. 238).

Dieselbe Methode wandte St. Macadam*) an bei seinen zahlreichen Versuchen, Strychnin in Thierleichen nachzuweisen. Er behandelte die zerkleinerten Materien mit einer verdünnten wässerigen Auflösung von Oxalsäure in der Kälte, filtrirte durch Musselin, wusch mit Wasser aus, erhitzte die Flüssigkeit zum Sieden, filtrirte noch warm von coagulirten eiweissartigen Materien ab, schüttelte mit Kohle und verfuhr wie angegeben. Nach seinen Mittheilungen war der beim Verdunsten der alkoholischen Lösung bleibende Rückstand in der Regel unmittelbar zur Prüfung auf Strychnin geeignet. War dies nicht der Fall, so behandelte er den Rückstand nochmals mit Oxalsäurelösung und wiederholte das Verfahren mit Thierkohle.

II.

Allgemeines Schema, nach dem man die Substanzen, welche zur Erlernung der qualitativen Analyse untersucht werden sollen, zweckmässig auf einander folgen lässt.

§. 253.

Wenn man sich mit dem Verhalten der Körper zu Reagentien vertraut gemacht, auch erlernt und erprobt hat, wie man mit Hülfe derselben Basen und Säuren verschiedener Gruppen, sowie die Glieder einer und derselben Gruppe, von einander scheidet oder neben einander erkennt, so geht man behufs der Erlernung der qualitativen chemischen Analyse zu wirklichen Untersuchungen über. Es ist nicht gleichgültig, ob man dabei in der Reihenfolge der Substanzen, die man zur Uebung analysirt, ganz regellos verfährt, oder ob man sämmtliche

*) Pharm. Journ. Trans. XVI. 120. 160. — Liebig und Kopp, Jahresbericht 1856. 759.

Untersuchungen unter einen bestimmten Gesichtspunkt bringt. Viele Wege können zum Ziele führen, aber einer ist immer der nächste. — Um auch in dieser Beziehung Anfänger nicht ohne Leitung zu lassen, theile ich im Folgenden einen Faden mit, an welchem fortschreitend man, wie die Erfahrung gelehrt hat, schnell und sicher zum Ziele gelangt.

Vor Allem muss man, so lange man zur Uebung analysirt, mit grösster Bestimmtheit erfahren können, ob die gefundenen Resultate richtig sind, weil nur dadurch das Vertrauen auf die Sicherheit des Ganges hervorgerufen und eine gewisse Zuversicht, ein gewisses nothwendiges Selbstvertrauen geweckt wird; weil nur daraus die sichere Ueberzeugung erwächst, dass man bloss durch ein geregeltes und durchdachtes Verfahren zum Ziele gelangt. Man lasse sich also die zu untersuchenden Substanzen von einem Anderen, der ihre Bestandtheile ganz genau kennt, mischen. Hat man dazu keine Gelegenheit, so ist es noch besser, man mischt sie sich selbst und weist sodann, gerade als ob man sie noch nicht wüsste, die Bestandtheile nach, als wenn man ganz unbekannte Substanzen zur Untersuchung wählt. Man gebe nur einem Anfänger ein Gemenge, dessen Bestandtheile man selbst nicht genau kennt, zum Analysiren; er findet dies und jenes, das unterliegt keinem Zweifel, wo soll aber sein Vertrauen auf die Methode und auf die eigene Kraft herkommen, wenn man ihm nur antworten kann: „es ist leicht möglich, es kann wohl sein", und wenn man nicht zu sagen vermag „ja" oder „nein". —

Je nach der Individualität und den Vorkenntnissen wird der Eine sehr viele, der Andere nur eine geringere Anzahl von Untersuchungen machen müssen, bevor er seiner Sache gewiss wird. Ich theile das folgende Schema in hundert Nummern, weil ich zu der Ueberzeugung gelangt bin, dass eine solche Anzahl zweckmässig ausgewählter Analysen zur gründlichen Erlernung des Verfahrens im Durchschnitte hinreichend ist.

A. Von 1 bis 20.

Wässerige Lösungen einfacher Salze, z. B. von schwefelsaurem Natron, salpetersaurem Kalk, Chlorkupfer etc.

Zur Erlernung des Ganges bei der Analyse von in Wasser löslichen Substanzen, die nur eine Base enthalten. Hierbei soll nur nachgewiesen werden, welche Base in der Flüssigkeit gelöst ist, auf den Beweis aber, dass sonst keine andere zugegen ist, wie auch auf die Auffindung der Säure, kein Gewicht gelegt werden.

B. Von 21 bis 50.

Eine Säure und eine Base enthaltende Salze etc. in fester Form (zerrieben), z. B. kohlensaurer Baryt, borsaures Natron, phosphorsaurer Kalk, arsenige Säure, Chlornatrium, Weinstein, Grünspan, schwefelsaurer Baryt, Chlorblei etc.

Zur Erlernung, wie eine feste Substanz durch Erhitzen im Röhrchen und vor dem Löthrohre einleitend geprüft und in eine zur Untersuchung geeignete Form gebracht (also aufgelöst oder aufgeschlossen) wird, wie ein Metalloxyd gefunden wird, wenn der Körper auch nicht in Wasser löslich ist, und wie man die Gegenwart einer Säure nachweist. — Base und Säure muss gefunden werden; der Beweis, dass sonst keine Bestandtheile vorhanden sind, ist nicht zu führen. Diese Nummern führen zu scharfer Beobachtung und geben zu eingehenderem Nachdenken directe Veranlassung, weil die Wahrnehmungen bei der Vorprüfung, das Verhalten der Substanz zu Lösungsmitteln und die Kenntniss der Base zur Ueberlegung führen, auf welche Säuren überhaupt zu prüfen ist.

C. Von 51 bis 65.

Wässerige oder saure Lösungen mehrerer Basen.

Zur Erlernung der Trennung und Unterscheidung mehrerer Metalloxyde. Es muss der Beweis geführt werden, dass ausser den gefundenen Basen keine weiteren vorhanden sind. Die Säuren bleiben unberücksichtigt.

D. Von 66 bis 80.

Trockene Gemenge der mannigfaltigsten Art. Die Salze seien theils anorganische, theils organische, die Gemengtheile theils in Wasser oder Salzsäure löslich, theils unlöslich, also z. B. Chlornatrium, kohlensaurer Kalk und Kupferoxyd, — phosphorsaure Ammon-Magnesia und arsenige Säure, — weinsteinsaurer Kalk, oxalsaurer Kalk und schwefelsaurer Baryt, — phosphorsaures Natron, salpetersaures Ammon und essigsaures Kali etc.

Zur Erlernung der Vorprüfung mannigfach gemengter Substanzen, ihrer Behandlung mit Lösungsmitteln, der Auffindung mehrerer Säuren neben einander, der Erkennung der Basen auch bei Gegenwart phosphorsaurer, oxalsaurer etc. alkalischer Erden; wie überhaupt zur Vorbereitung auf Analysen, wie sie in der Wissenschaft und im Leben vorkommen.

Es müssen alle Bestandtheile gefunden, es muss die Natur der Substanz erforscht werden.

E. Von 81 bis 100.

Gegenstände, wie sie die Natur bietet, wie sie im Handel vorkommen etc. — Brunnenwasser, Mineralien aller Art, Ackererde, Pflanzenaschen, Pottasche, Soda, Metalllegirungen, Farben etc.

III.

Darstellung der Resultate bei den zur Uebung analysirten Substanzen.

§. 254.

So lange man zur Uebung analysirt, ist es nicht gleichgültig, in welcher Weise man die Resultate aufschreibt, und wenn auch alle Darstellungsweisen des Gefundenen zuletzt dasselbe Ziel erreichen lassen, so ist doch eine geeigneter als die andere, zu einem raschen Eindringen in den Gegenstand, zu einem schnellen und doch gründlichen Umfassen des ganzen Gebietes hinzuführen.

Aus den folgenden Beispielen möge man die Art ersehen, die sich mir in der Praxis als die zweckmässigste und geeignetste dauernd bewährt hat.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 1 *bis* 20.

Farblose Flüssigkeit von neutraler Reaction.

Salzsäure *)	Schwefelwasserstoff	Schwefelammonium	Kohlensaures Ammon und Chlorammonium
O **) also kein Silberoxyd Quecksilberoxydul	O also nicht anwesend Bleioxyd Quecksilberoxyd Kupferoxyd Wismuthoxyd Cadmiumoxyd — Arsenige Säure Arsensäure Antimonoxyd Zinnoxyd Zinnoxydul Goldoxyd Platinoxyd — Eisenoxyd	O also nicht anwesend Eisenoxydul Manganoxydul Nickeloxydul Kobaltoxydul Zinkoxyd — Thonerde Chromoxyd	weisser Niederschlag, also entweder Baryt, Strontian oder Kalk. Durch Gypslösung kein Niederschlag, also Kalk. Bestätigung durch Oxalsäure.

*) Den mit den chemischen Symbolen vertrauten jungen Chemikern ist zu empfehlen statt der Namen die Formeln der Verbindungen zu schreiben.

**) O bedeutet in diesen Darstellungen keine Reaction.

Etwaige Darstellungsweise für Nr. 21 *bis* 50.

Weisses Pulver, beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzend, alsdann unveränderlich. Auf Kohle in der Löthrohrflamme leuchtend, Phosphorsalzperle nicht gefärbt, beim Erkalten klar. Substanz in Wasser löslich, Reaction neutral.

Salzsäure	Schwefelwasserstoff	Schwefelammonium	Kohlensaures Ammon und Chlorammonium	Phosphorsaures Natron und Ammon
O	O	O	O	weisser krystallinischer Niederschlag, also Magnesia.

Die Säure kann, da die Base Magnesia und die Substanz in Wasser löslich ist, nur Chlor, Jod, Brom, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure etc. sein. — Die Abwesenheit der organischen Säuren und der Salpetersäure ergibt sich aus der vorläufigen Prüfung.

Chlorbaryum erzeugt einen weissen Niederschlag. Derselbe ist in Salzsäure unlöslich, also Schwefelsäure.

Etwaige Darstellungsweise von 91 bis 100.

Weisses Pulver, beim Erhitzen in der Glasröhre bleibend gelb werdend, ohne Bildung eines Sublimates und ohne Erzeugung sichtbarer oder durch saure oder alkalische Reaction ausgezeichneter Dämpfe. Vor dem Löthrohre dehnbares Metallkorn und gelber, nach aussen beim Erkalten weisser Beschlag. — In Wasser unlöslich, mit Salzsäure aufbrausend, darin nicht völlig löslich, in Salpetersäure leicht zur klaren, ungefärbten Flüssigkeit löslich.

Salzsäure weisser Niederschlag, im Ueberschuss unlöslich, in heissem Wasser vollständig löslich, die Lösung durch Schwefelsäure weiss gefällt: Blei.	Schwefelwasserstoff schwarzer Niederschlag, in Schwefelammonium unlöslich, in Salpetersäure leicht löslich. Schwefelsäure erzeugt weissen Niederschlag: Blei. Prüfungen auf Kupfer, Wismuth und Cadmium gaben negatives Resultat.	Schwefelammonium weisser Niederschlag. Ammon allein gab keinen. Salzsaure Lösung desselben mit Natron im Ueberschusse klar. Salzsäure dann Ammon: kein Niederschlag.	Schwefelwasserstoff weisser Niederschlag: Zink.	Kohlensaures Ammon und Chlorammonium weisser Niederschlag, in Salzsäure gelöst. In der Wasserlösung des Abdampfungsrückstandes durch Gypslösung erst nach einiger Zeit weisser Niederschlag: Strontian. Ausfällen und Kochen mit schwefelsaurem Ammon, Filtrat mit Oxalsäure auf Kalk geprüft: O.	Beim Abdampfen kein fixer Rückstand.	Kalkhydrat entband kein Ammon.

Von Säuren hat sich Kohlensäure bereits ergeben. Von den übrigen können folgende nicht zugegen sein:

Organische Säuren und Salpetersäure nicht nach der vorläufigen Prüfung;

Chlorsäure nicht, weil in Wasser ganz unlöslich;

Schwefel und Schwefelsäure nicht, weil in Salpetersäure leicht und klar löslich;

Chromsäure nicht, weil in Salpetersäure leicht löslich, auch wegen der Farblosigkeit der salpetersauren Lösung;

Phosphorsäure, Kieselsäure, Fluorwasserstoff und Oxalsäure nicht, weil die vom Schwefelblei abfiltrirte Lösung durch Ammon allein nicht gefällt wurde;

Borsäure konnte in geringer Menge zugegen sein, eine Prüfung auf dieselbe gab ein negatives Resultat;

Cyan konnte als Cyanzink, Chlor, Jod, Brom konnten in Form basischer Bleiverbindungen zugegen sein. Bei Prüfung der salpetersauren Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd entstand jedoch kein Niederschlag, somit waren sie nicht zugegen.

Also vorhanden { Basen: Bleioxyd, Zinkoxyd, Strontian.
Säuren: Kohlensäure.

IV.

Zusammenstellung

der

häufiger vorkommenden Formen und Verbindungen der beachteten Körper, mit besonderer Berücksichtigung der Classen, in welche sie nach ihrer Löslichkeit in Wasser, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser gehören.

---

§. 255.

Vorbemerkungen.

Der Kürze wegen sind die Classen, in welche die Verbindungen nach der in §. 179 gemachten Eintheilung gehören, durch Zahlen ausgedrückt. Es bedeutet also I oder 1 einen in Wasser löslichen, — II oder 2 einen in Wasser unlöslichen, in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser löslichen, — III oder 3 einen in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure unlöslichen Körper. Für die auf der Grenze stehenden Körper sind die Zahlen der betreffenden Classen verbunden angegeben. Es bezeichnet also I — II oder 1 — 2 einen Körper, der in Wasser schwer löslich ist, von Salzsäure oder Salpetersäure aber gelöst wird; I — III oder 1 — 3 einen in Wasser schwer löslichen Körper, dessen Löslichkeit durch Zusatz von Säuren nicht erheblich vermehrt wird, und II — III oder 2 — 3 einen in Wasser unlöslichen, in Säuren schwer löslichen Körper. Ist das Verhalten einer Verbindung zu Salzsäure von dem zu Salpetersäure wesentlich verschieden, so wird es in den Anmerkungen gesagt.

Die Haloidsalze und Schwefelverbindungen sind der Uebersichtlichkeit wegen, je nachdem sie ihnen entsprechen, in den Columnen des Oxyds oder Oxyduls ohne besondere Ueberschrift des reinen Metalls angeführt, also Quecksilberchlorür unter Quecksilberoxydul, Quecksilberchlorid unter Quecksilberoxyd, — Zinnsulfür unter Zinnoxydul, Zinnsulfid unter Zinnoxyd etc.

Die officinellen und in der Industrie häufiger angewandten Verbindungen sind mit römischen Zahlen bezeichnet, so Baryt mit I, — schwefelsaurer Baryt mit III, — kohlensaurer Kalk mit II etc., während die nicht officinellen oder technisch nicht oder nur selten verwandten mit arabischen Zahlen bezeichnet sind, so borsaurer Baryt mit 2, — Brombaryum mit 1 etc.

Unter den Salzen sind im Durchschnitt die neutralen verstanden, basische und saure aber, wie auch Doppelsalze, im Falle sie officinell oder technisch wichtig sind, in den Anmerkungen angeführt. Die bei den betreffenden neutralen oder einfachen Salzen stehenden kleineren Zahlen deuten auf die Anmerkungen hin. Dieselben finden sich S. 574 und 575.

	KO	NaO	NH_4O	BaO	SrO	CaO	MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3	ZnO	MnO	Ni(
	I	I	I	I	1	I-II	II	II	II u. III	II	2_{17}	II
CrO_3	I_1	1	1	2	1-2	1-2	1		2	1	1	2
SO_3	$I_{13\cdot15}$	I	$I_{14\cdot20\cdot30}$	III	III	I-III	I	$I_{13\cdot14}$	I u. III_{15}	I	I	I
PO_5	1	I_8	$1_{8\cdot12}$	2	2	II_{11}	2_{12}	2	2	2	2	2
BO_3	1_2	1_9	1	2	2	2	1-2	2	2	2	2	2
$\overline{O}$	I_3	I	I	2	2	II	2	2	1-2	2	1-2	2
Fl	1	1	I	2-3	2-3	II-III	2-3	1	1	1-2	2	1-2
CO_2	I_4	I_{10}	I	II	II	II	II			II	II	II
SiO_2	I	I		2	2	2	2	2-3	2	2	2	2
Cl	I_{37}	I_{35}	$I_{21\cdot38}$	I	I	I	I	1	I u. III	I	I	I
Br	I	I	1	1	1	1	1	1	1 u. 3	1	1	1
J	I	1	I	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Cy	I	1	1	1-2	1	1	1		2	II	2	2-3
Cfy	I	1	1	1-2	1	1	1			II-III	2	3
Cfdy	I	1	1			1	1			2	3	3
S	I	I	I	I	1	$I\text{-}II_{45}$	2	2	2-3	II_{16}	II	2_{18}
NO_5	I	I	I	I	I	1	1	1	I	1	1	1
ClO_5	I	1	1	1	I	1	1	1	1	1	1	1
$\overline{T}$	$I_{5\cdot6\cdot7\cdot22\cdot46}$	I_7	1_6	2	2	II	1-2	1	1	2	1-2	2
$\overline{Ci}$	1	1	1	2	2	1-2	1	1	1	1-2	2	1
$\overline{Ma}$	1	1	1	1 u. 2	1	$1\text{-}2_{47}$	1	1		1	1	
$\overline{Su}$	1	1	1	1-2	1-2	1-2	1	1-2		1-2	1	1
$\overline{Bz}$	1	1	1	1		1	1				1	
$\overline{Sa}$	1	I	I	1-2	1-2	1-2	1					
$\overline{A}$	I	I	I	I	1	I	1	I	1	I	1	1
$\overline{Fo}$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
AsO_3	I	1	1	2	2	2	2				2	2
AsO_5	I	I	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	K_2O	Na_2O	$(NH_4)_2O$	BaO	SrO	CaO	MgO	Al_2O_3	Cr_2O_3	ZnO	MnO	NiO

Fe_2O_3	AgO	PbO	Hg_2O	HgO	CuO	BiO_3	CdO	AuO_3	PtO_2	SnO	SnO_2	SbO_3	
II	2	II_{24}	II	II	II	2	2		2	2	2 u. 3	II_{42}	
1	2	II-III	2	1-2	1	2	2			2		2	CrO_3
I	I-II	II-III	1-2	1_{27}	I_{30}	1	I		1	1		2	SO_3
II	2	2	2	2	2	2	2			2	2	1-2	P_2O_5
2	2	2			2	2	1-2			2			B_2O_3
2	2	2	2	2	2	2	2		1	2	1	2	$\overline{O}$
1	1	2		1-2	2	1	1-2			1	1	1	*Fl*
	2	II	2	2	II	2	2						CO_2
2		2			2		2						SiO_2
I_{21}	III	I-III	II-III	I_{28}	I	$I\text{-}II_{33}$	I	I_{35}	$I_{37\cdot38}$	I	I_{40}	$I\text{-}II_{43}$	*Cl*
1	3	1-3	2-3	1	1	1-2	I	1	1			1-2	*Br*
1	3	I-II	II	II	1	2	I	2	3	1	1	1-2	*J*
	III	2		I	2		2	I	1				*Cy*
III	3	2			3					3	3		*Cfy*
1	3	1-2								3			*Cfdy*
2	2_{23}	II	II	II_{29}	2_{31}	2	II	2_{36}	2_{39}	2_{41}	2_{41}	$II_{44\cdot45}$	*S*
1	I	I	I_{26}	I	I	I_{34}	1		1				N_2O_5
1	1	1	1	1	1	1	1			1			Cl_2O_5
I_{22}	2	2	1-2	2	1	2	1-2			2		2_{46}	$\overline{T}$
I	2	2	2	1-2	1		2						$\overline{Ci}$
I	1-2	1-2	2	1-2	1					1	1		$\overline{Ma}$
2	2	2	2	1-2	1-2		1				2		$\overline{Su}$
2	1-2	2	2	1-2	2		1						$\overline{Bz}$
	1-2	1-2			1								$\overline{Sa}$
I	1	I_{25}	1-2	1	I_{32}	1	1			1	1		$\overline{A}$
I	1	1-2	1	1	1	1	1			1			$\overline{Fo}$
2	2	2	2	2	II							2	As_2O_3
2	2	2	2	2	2	2					2	2	As_2O_5
Fe_2O_3	Ag_2O	PbO	Hg_2O	HgO	CuO	Bi_2O_3	CdO	Au_2O_3	PtO_2	SnO	SnO_2	Sb_2O_3	

Anmerkungen.

1. Doppelt-chromsaures Kali I.
2. Boraxweinstein I.
3. Saures oxalsaures Kali I.
4. Doppelt-kohlensaures Kali I.
5. Saures weinsteinsaures Kali I.
6. Weinsteinsaures Ammon-Kali I.
7. Weinsteinsaures Natron-Kali I.
8. Phosphorsaures Natron-Ammon I.
9. Saures borsaures Natron I.
10. Doppelt-kohlensaures Natron I.
11. Basisch phosphorsaurer Kalk II.
12. Phosphorsaure Ammon-Magnesia II.
13. Schwefelsaures Thonerde-Kali I.
14. Schwefelsaures Thonerde-Ammon I.
15. Schwefelsaures Chromoxyd-Kali I.
16. Schwefelzink, als Blende in Salpetersäure unter Schwefelabscheidung, in Salzsäure nur beim Erhitzen löslich.
17. Manganhyperoxyd, in Salzsäure leicht, in Salpetersäure nicht löslich.
18. Schwefelnickel wird von Salpetersäure ziemlich leicht, von Salzsäure sehr schwierig zersetzt.
19. Schwefelkobalt, wie Schwefelnickel.
20. Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammon I.
21. Ammonium-Eisenchlorid I.
22. Weinsteinsaures Eisenoxyd-Kali I.
23. Schwefelsilber, nur in Salpetersäure löslich.
24. Mennige wird von Salzsäure in Chlorblei, von Salpetersäure in vom Ueberschuss der Säure gelöst werdendes Oxyd und in braunes, in Salpetersäure unlösliches Bleihyperoxyd verwandelt.
25. Drittel-essigsaures Bleioxyd I.
26. Mercurius solubilis Hahnemanni II.
27. Basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd II.
28. Quecksilberchlorid-Quecksilberamid II.
29. Quecksilbersulfid, nicht in Salzsäure, nicht in Salpetersäure, wohl aber in erhitztem Königswasser löslich.
30. Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak I.
31. Schwefelkupfer wird von Salzsäure schwierig, von Salpetersäure leicht zersetzt.
32. Basisch essigsaures Kupferoxyd, in Wasser partiell, in Säuren vollständig löslich.
33. Basisches Chlorwismuth II.

34. Basisch salpetersaures Wismuthoxyd II.
35. Natrium-Goldchlorid I.
36. Schwefelgold wird von Salzsäure und von Salpetersäure nicht, wohl aber von erhitztem Königswasser gelöst.
37. Kalium-Platinchlorid I — III.
38. Ammonium-Platinchlorid I — III.
39. Schwefelplatin wird von Salzsäure nicht, von kochender Salpetersäure (wenn heiss gefällt) wenig angegriffen, von erhitztem Königswasser gelöst.
40. Chlorammonium-Zinnchlorid I.
41. Zinnsulfür und Zinnsulfid werden von erhitzter Salzsäure zersetzt und aufgelöst, von Salpetersäure in im Ueberschuss der Säure unlösliches Oxyd verwandelt. — Sublimirtes Zinnsulfid wird nur von erhitztem Königswasser aufgelöst.
42. Antimonoxyd in Salzsäure, nicht in Salpetersäure löslich.
43. Basisches Antimonchlorid II.
44. Schwefelantimon wird von Salzsäure, namentlich beim Erhitzen vollständig gelöst, von Salpetersäure zersetzt, aber nur kleinerentheils gelöst.
45. Schwefelantimoncalcium I — II.
46. Weinsteinsaures Antimonoxydkali I.
47. Saurer äpfelsaurer Kalk I.

ALPHABETISCHES REGISTER.

A.

B.

C.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

Corrigenda.

Seite 142 Zeile 19 von oben füge nach Aether „nicht“ ein.
Seite 205 Zeile 16 von oben setze nach AsO_3 „$[As_2O_3]$“.
Seite 292 Zeile 4 von oben setze nach (im Wasserbade) „etwa 30 Minuten“.
Seite 350 Zeile 3 von unten setze nach wieder löst „und kocht“.



[redacted]

SEI



